

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FRANCIELE WOLFART

OTIMIZAÇÃO DA RESPOSTA ELETROCATALÍTICA APRESENTADA POR
ELETRODOS MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Cu e Ni/Co

CURITIBA

2013

FRANCIELE WOLFART

OTIMIZAÇÃO DA RESPOSTA ELETROCATALÍTICA APRESENTADA POR
ELETRODOS MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Cu e Ni/Co

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química, sub-área Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Noemi Nagata

CURITIBA

2013

*Aos meus pais Vilson e Marne
principais responsáveis pelo que sou,
pela confiança, amor e apoio incondicionais
que me fortaleceram para realizar este trabalho, dedico.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Marcio Vidotti pela confiança e dedicação depositados em mim, por acreditar quando eu mesma duvidei da minha capacidade. Por todo conhecimento compartilhado, sempre disponível para ajudar. Pelas inúmeras conversas e discussões que colaboraram para meu crescimento pessoal e profissional.

A minha co-orientadora Noemi Nagata pela atenção e contribuição importantíssima no desenvolvimento deste trabalho.

A Universidade Federal do Paraná e aos funcionários do departamento de Química da UFPR, em especial aos funcionários do programa de pós-graduação.

Aos professores do programa de pós-graduação em Química, em especial, ao professor Patricio Zamora, ao professor Luiz Humberto, a professora Izabel Riegel Vidotti, pela contribuição profissional e pessoal que colaboraram para o meu desenvolvimento. Ao professor Marcio Bergamini e a professora Elisa pela valiosa contribuição no exame de qualificação.

Aos meus maravilhosos pais, meus lindos irmãos e familiares (Vó, Vô, Tia Fabi, minha pequena Ana, minha madrinha) pela compreensão que tiveram com minha ausência em todo esse tempo. Por tudo que significam em minha vida. Por sempre acreditarem e me dar força para seguir em frente.

Aqui descobri que duas coisas realmente existem a primeira vista: o Amor e a Amizade:

- i) *Amor:* meu Claudio! Por estar sempre presente com seu amor, paciência e atenção, e também pelas longas horas de leitura dos meus relatórios. E principalmente por me mostrar o que é amar de verdade. Não tenho palavras pra descrever a sua importância na minha vida.
- ii) *Amizade:* Paty, desde o primeiro dia, mesmo antes de sabermos se isso tudo daria certo, desde as semanas de estudo antes da prova

de ingresso até a defesa. Por toda ajuda e apoio. Uma pessoa realmente importante e que significa muito pra mim.

Aos meus colegas e amigos de laboratório e do departamento, em especial, as alunas de iniciação científica, Amanda e Ana Luíza. A Raquel, sempre pronta a ajudar. Ao Ronaldo pelos eletrodos de referência. A Aline, Laís e Helô, pela amizade pelo apoio, pelas risadas, por fazer meus dias mais divertidos. Sou muito agradecida por ter essa família científica.

A Silvana, por estar ao lado das pessoas que amo, quando eu precisei me ausentar, com todo seu carinho e generosidade.

As lyndas, phynas e rycas: como é bom ter vocês na minha vida!

Aos amigos não mencionados que sempre estão presentes para dar apoio e “aquela relaxada”. E aos amigos que não estão tão perto assim, mas que sempre levo no meu coração. Em especial, quero ressaltar alguns nomes: Coca, Tati, Gi, Tia Regina, Fer.

As minhas “irmãs-companheiras” de casa: Aline e Ana Paula, pela alegria, pela amizade, pelas dietas, pela companhia tão agradável fazendo com que eu me sinta em casa novamente.

Aos amigos Aziza, Liz, Bruno, Carlos, André e Rafael, os primeiros insanos que me incentivaram a seguir nessa vida maluca, dita carreira acadêmica.

Ao centro de microscopia eletrônica da UFPR, em especial, a Rosangela, por realizar as imagens de MEV.

A Grazi e Hiany pelas análises de Espectroscopia Raman e Raio-X.

A CAPES pela bolsa concedida.

“O Equilíbrio é conquistado pelo movimento”

(Albert Einstein)

Por isso,

*“Não tenha medo das mudanças que acontecem em sua vida,
apenas permita que elas aconteçam!
Estar preparado para mudanças é estar
acreditando nos caminhos da vida!”*

(Milena Lucarini)

*“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltara ao seu tamanho natural.”*

(Albert Einstein)

RESUMO

Este trabalho refere-se a deposição de ligas metálicas de Ni/Cu e Ni/Co sobre a superfície de eletrodos visando o desenvolvimento de materiais eletrocatalíticos. As ligas Ni/Cu foram obtidas por dois métodos diferentes: na primeira a deposição foi realizada sobre eletrodos de cobre, sendo este a fonte de íons Cu^{2+} em uma solução eletrolítica contendo íons Ni^{2+} , e a segunda, ocorre por redução direta dos íons sobre superfície de eletrodo de platina a partir de sais de sulfato. A conversão das ligas metálicas para a forma eletrocatalítica do material foi realizada por voltametrias cíclicas em meio alcalino. Diferentes parâmetros experimentais foram estudados, tais como, tempo de deposição e proporção de níquel e cobre ou níquel e cobalto na formação das ligas. Os eletrodos modificados foram caracterizados por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas, além de MEV. O desempenho eletrocatalítico dos eletrodos modificados foi estudado utilizando a glicose como substrato. Eletrodos modificados por Ni/Co também foram estudados, empregando a otimização multivariada, através de um planejamento fatorial 2^2 com ponto central, que possibilitou determinar o melhor material nessa região de estudo para determinação de glicose, sendo o tempo de deposição de três segundos na proporção 55 Ni:45 Co mol/mol. A caracterização eletroquímica mostrou que a formação de ligas Ni/Co apresenta deslocamento significativo do potencial de obtenção da forma eletrocatalítica para 0,35 V comparado a materiais formados por ligas Ni/Cu que ocorre em torno de 0,6 V. As propriedades estruturais e morfológicas dos óxidos mistos via síntese química foram caracterizadas por infravermelho e raio-X, sugerindo que o material formado não é apenas uma simples mistura de óxidos de níquel e cobre ou níquel e cobalto, essas análises sugerem a formação de compostos formados por óxidos de Ni/Cu e Ni/Co. As imagens de MEV mostraram a formação de nanocompósitos metálicos constituídas por ligas Ni/Cu e Ni/Co. Os eletrodos modificados exibiram propriedades eletrocatalíticas notáveis na determinação de carboidratos, apresentando sensibilidade de $195,3 \pm 9,5$; $262,0 \pm 2,0$ e $139,5 \pm 1,5$ $\mu\text{A mmol L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ para eletrodos de cobre modificados por ligas Ni/Cu com tempo de oxidação de 10 s, eletrodos de platina modificados por ligas 50Ni:50Cu (mol/mol) e 55Ni:45Co (mol/mol), respectivamente, indicando sua aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

Palavras-chave: Ligas Ni/Cu; Ligas Ni/Co; Materiais eletrocatalíticos;

Sensores Eletroquímicos; Otimização multivariada

ABSTRACT

This work concerns the deposition of Ni/Cu and Ni/Co metal alloys on the electrode surface aiming the development of high performance electrocatalytic materials. The Ni/Cu alloys were obtained by two different methodologies: the first one comprises the deposition on copper electrodes playing role as the source of Cu^{2+} and the second one the direct reduction of the metallic ions on the platinum electrode surface from sulfate salts. The conversion from the metallic alloys to the electrocatalytic material was done by cyclic voltammetry in alkaline media. Different experimental parameters were studied, such as deposition time and proportion of Nickel and Cobalt or Nickel and Copper in the alloy formation. The modified electrodes were characterized by electrochemical and spectroscopic techniques besides SEM. The electrocatalytic performance of the modified electrodes were studied by employing glucose as electrochemical probe. Ni/Co modified electrodes were also studied by employing the multivariate optimization by using the factorial design 2^2 with center point that possibillited determine the great material this study region for glucose determination, being three seconds deposition time in the 55 Ni : 45 Co mol/mol. The electrochemical characterization showed the Ni/Co alloys formation presents significant potential shifted for way electrocatalytic form 0.35 V compared to materials Ni/Cu alloys formed thats occurs arround 0.6 V. The structural and morphological properties of chemically synthesized mixed oxides were characterized infrared and X-ray diffraction suggesting that material formed is not simple misture between nickel and copper oxides or nickel and cobalt, this analysis propose the formation of composites by Ni/Cu and Ni/Co oxides formed. The SEM images showed the formation of metal nanocomposites formed by Ni/Cu and Ni/Co alloys. The modified electrodes showed notable electrocatalytic properties in the carbohydrates, apresented sensibility of 195.3 ± 9.5 ; 262.0 ± 2.0 e $139.5 \pm 1.5 \mu\text{A mmol L}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ for copper modified electrodes by Ni/Cu alloys with ten seconds oxidation time, platinum modified electrodes by 50Ni:50Cu (mol/mol) alloys at ten seconds depositon time and 55Ni:45Co (mol/mol) alloys at three seconds deposition time, respectively, indicating its application for the development of electrochemical sensors.

Key-words: Ni/Cu alloys; Ni/Co alloys; Electrocatalytic materials;

Electrochemical sensors; Multivariate optimization

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	ESQUEMA DIAGRAMA DE BODE PARA O $\text{Ni}(\text{OH})_2$	19
FIGURA 2 –	PERFIL AMPEROMÉTRICO CARACTERÍSTICO DE UMA DEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA CATÓDICA.....	24
FIGURA 3 –	ESQUEMA REPRESENTANDO AS DIFERENTES PROPORÇÕES (mol/mol) DOS ÍONS Ni/Cu E Ni/Co NA SOLUÇÃO DE SÍNTESE DAS LIGAS E OS TEMPOS DE DEPOSIÇÃO ESTUDADOS.....	34
FIGURA 4 –	A) PERFIL AMPEROMÉTRICO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE COBRE EM KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; B) ESQUEMA DA MODIFICAÇÃO DO ELETRODO DE COBRE.....	37
FIGURA 5 –	PERFIL VOLTAMÉTRICO PARA FORMAÇÃO DOS FILMES ELETRODEPOSITADOS SOBRE ELETRODOS DE COBRE EM KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, JANELA DE POTENCIAL 0,0 A $0,7 \text{ V}$, VELOCIDADE DE VARREDURA 50 mV s^{-1} , 10 CICLOS. A) FILME DO ÓXIDO/HIDRÓXIDO DE COBRE, B) FILME OBTIDO DA LIGA Ni/Cu, C) FILME OBTIDO DA DEPOSIÇÃO DE Ni SOBRE ELETRODO DE COBRE, SEM A OXIDAÇÃO DO COBRE.....	39
FIGURA 6 –	ESPECTRO RAMAN OBTIDO PARA O ELETRODO MODIFICADO DE COBRE (A) E DA LIGA Ni/Cu (B).....	42
FIGURA 7 –	(A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ELETROCATALISE DA GLICOSE; (B) VOLTAMOGRAMAS MOSTRANDO O POTENCIAL ELETROCATALÍTICO DOS ELETRODOS MODIFICADOS POR ÓXIDO DE COBRE A PARTIR DE INCREMENTOS DE CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE. AS CONCENTRAÇÕES VARIAM DE 0 A $0,875 \text{ mmol L}^{-1}$	43
FIGURA 8 –	A) CRONOAMPEROGRAMA OBTIDO PARA DETERMINAÇÃO DE $[\text{GLICOSE}] = 0 - 0,875 \text{ mmol L}^{-1}$ EM KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, PARA UM ELETRODO MODIFICADO POR LIGAS Ni/Cu, TEMPO DE APLICAÇÃO E_1 POR 10 s E E_2 POR 5 s. INSERIDO NA	

	FIGURA (A), A CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA PARA O CÁLCULO DE SENSIBILIDADE. B) SENSIBILIDADE OBTIDA PARA ELETRODOS DE COBRE SEM MODIFICAÇÃO (SM) E MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Cu EM DIFERENTES TEMPOS DE OXIDAÇÃO (E_1).....	45
FIGURA 9 –	PERFIL CRONOAMPEROMÉTRICO OBTIDO PARA DEPOSIÇÃO DE Ni/Cu A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO 50:50 (mol/mol) Ni/Cu E APLICAÇÃO DE -1,1 V POR 10 SEGUNDOS. A) INSERIDO NO GRÁFICO ESQUEMA DO PROCESSO QUE OCORRE NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE Pt.....	47
FIGURA 10 –	VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS EM KOH 0,1 mol L ⁻¹ , VELOCIDADE DE VARREDURA: 50 mV s ⁻¹ , PARA 5 SEGUNDOS DE DEPOSIÇÃO, NAS SEGUINTE PROPORÇÕES (mol/mol): A) 100:0 Ni/Cu, B) 75:25 Ni/Cu, C) 50:50 Ni/Cu, D) 25:75 Ni/Cu, E) 0:100 Ni/ Cu.....	48
FIGURA 11 –	(A) ESPECTROS IV E (B) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA AMOSTRAS: (a) Cu(OH) ₂ , (b) Ni(OH) ₂ , (c) COMPÓSITO FORMADO A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO DE PROPORÇÃO 50:50 (mol/mol) DOS CÁTIOS Ni ²⁺ e Cu ²⁺ , (d) MISTURA DOS PÓS DE Cu(OH) ₂ e Ni(OH) ₂ . (C) REGIÕES DE MENORES FREQUENCIAS DO IV.....	51
FIGURA 12–	IMAGENS MEV DA SUPERFÍCIE DE ELETRODOS DE ITO MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Cu EM DIFERENTES PROPORÇÕES NA SOLUÇÃO DE SÍNTESE E TEMPOS DE DEPOSIÇÃO A) 100:0 Ni/Cu por 5 s; B) 50:50 Ni/Cu por 5 s; C) 0:100 Ni/Cu por 5 s; D) 50:50 Ni/Cu por 10 s; E) 50:50 Ni/Cu por 50 s.....	54
FIGURA 13 –	A) CRONOAMPEROGRAMAS OBTIDOS EM KOH 0,1 mol L ⁻¹ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE. O ELETRODO FOI MODIFICADO POR 5 SEGUNDOS EM SOLUÇÃO CONTENDO 50:50 (mol/mol) Ni/Cu, POTENCIAL DE TRABALHO 0,55 V. B) CURVAS DE CALIBRAÇÃO OBTIDAS PARA DIFERENTES MODIFICAÇÕES NAS PROPORÇÕES: (■)100:0; (○) 50:50; (▲) 0:100, Ni:Cu, RESPECTIVAMENTE.	

	C) CORRENTES OBTIDAS NA DETECÇÃO DE GLICOSE ([GLU] = 0,25 mmol L ⁻¹), GLICOSE E ÁCIDO ÁSCORBÍCO ([GLU] = 0,25 mmol L ⁻¹ E [AA] = 0,1 mmol L ⁻¹) GLICOSE E ÁCIDO ÚRICO ([GLU] = 0,25 mmol L ⁻¹ E [UA] = 0,1 mmol L ⁻¹) PARA O ELETRODO MODIFICADO NA PROPORÇÃO 50:50 Ni/Cu, DEPOSIÇÃO DE 5 s. () CORRENTE ESPERADA DE ACORDO COM A CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	56
FIGURA 14 –	SENSIBILIDADES NORMALIZADAS PELAS ÁREAS SUPERFICIAIS ELETROATIVAS (Γ) APRESENTADAS POR DIFERENTES ELETRODOS DE PLATINA MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Cu.....	58
FIGURA 15 –	PERFIL CRONOAMPEROMÉTRICO OBTIDO PARA DEPOSIÇÃO DE Ni/Co A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO 50:50 (mol/mol) Ni/Co E APLICAÇÃO DE -1,1 V POR 5 SEGUNDOS. INSERIDO NO GRÁFICO ESQUEMA DO PROCESSO QUE OCORRE NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE Pt.....	60
FIGURA 16 –	VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS NA FORMAÇÃO DO FILME SOBRE O ELETRODO DE PLATINA EM KOH 0,1 mol L ⁻¹ , v: 50 mV s ⁻¹ , PARA 5 SEGUNDOS DE DEPOSIÇÃO, NAS SEGUINTE PROPORÇÕES (mol/mol): A) 100:0 Ni/Co, B) 75:25 Ni/Co, C) 50:50 Ni/Co, D) 25:75 Ni/Co, E) 0:100 Ni/ Co.....	61
FIGURA 17 –	DESLOCAMENTO DO POTENCIAL DE PICO DE OXIDAÇÃO COM ADIÇÃO DE ÍONS Co ²⁺ NA SOLUÇÃO DE SÍNTESE, TEMPO DE DEPOSIÇÃO 5 SEGUNDOS. VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO 20º CICLO VOLTAMÉTRICO OBTIDO EM KOH 0,1 mol L ⁻¹ . VELOCIDADE DE VARREDURA: 50 mV s ⁻¹	63
FIGURA 18 –	(A) REGIÕES DE MENORES FREQUENCIAS DO IV. (B) ESPECTROS FTIR DOS HIDRÓXIDOS VIA SÍNTESE QUÍMICA a) Ni(OH) ₂ , b) 75:25 Ni/Co, c) 50:50 Ni/Co, d) 25:75 Ni/Co, e) Co(OH) ₂ , f) MISTURA 1:1 DOS PÓS Ni(OH) ₂ + Co(OH) ₂	65
FIGURA 19 –	IMAGENS MEV DA SUPERFÍCIE DE ELETRODOS DE ITO MODIFICADOS, A) 100:0 Ni/Co POR 5 s; B) 0:100 Ni/Co POR 5 s; C) 50:50 Ni/Co POR 5 s; D) 50:50 Ni/Co POR 10 s; E) 50:50 Ni/Co POR 50 s.....	67

FIGURA 20 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS PARA UM ELETRODO MODIFICADO POR LIGAS Ni/Co POR 5 SEGUNDOS DE DEPOSIÇÃO. ELETRÓLITO: KOH 0,1 mol L ⁻¹ NA AUSÊNCIA (- - -) E NA PRESENÇA (—) DE 10 mmol L ⁻¹ DE GLICOSE, VELOCIDADE DE VARREDURA: 10 mV s ⁻¹ . ELETRODOS: (A) 100:0 Ni/Co, (B) 50:50 Ni/Co E (C) 0:100 Ni/Co. INSERIDO EM (C) O PRIMEIRO E SEGUNDO CICLO DO ELETRODO MODIFICADO POR 0:100 Ni/Co.....	69
FIGURA 21 – (A) CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE GLICOSE, OBTIDAS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS POR: (-□-) 100:0, (-●-) 75:25, (-Δ-) 50:50, (-▼-) 25:75, (-○-) 0:100 Ni/Co, RESPECTIVAMENTE. INSERIDO OS CRONOAMPEROGRAMAS OBTIDOS PARA DETERMINAÇÃO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE POR ELETRODOS MODIFICADOS POR 50:50 Ni/Co, ELETRÓLITO KOH 0,1 mol L ⁻¹ ; (B) <i>icat</i> / <i>iL</i> PARA ELETRODOS MODIFICADOS NA PROPORÇÃO (mol/mol) 50:50 Ni/Co NO TEMPO DE 5 s.....	70
FIGURA 22 – SENSIBILIDADE OBTIDA PARA ELETRODOS MODIFICADOS PELA LIGA Ni/Co EM DIFERENTES PROPORÇÕES NO TEMPO DE 5 SEGUNDOS.....	72
FIGURA 23 – SENSIBILIDADE NORMALIZADA POR <i>ncat</i> APRESENTADA POR ELETRODOS MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Co, EM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO.....	73
FIGURA 24 – ESQUEMA MOSTRANDO TODAS AS PROPORÇÕES E TEMPOS DE DEPOSIÇÃO ESTUDADOS ATÉ O MOMENTO, E A REGIÃO DE ESTUDO EM QUE SERÁ REALIZADO O PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS. (PM = PONTO MÉDIO).....	74
FIGURA 25 – GRÁFICO GEOMÉTRICO DA TENDÊNCIA APRESENTADA PELOS ELETRODOS MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Co A) PLANEJAMENTO FATORIAL INICIAL, B) POSSÍVEIS CAMINHOS DE ASCENSÃO AO MÁXIMO PARA OBTENÇÃO DA RESPOSTA ELETROCATALÍTICA OTIMIZADA.....	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	TRABALHOS ELETROQUÍMICOS COM APLICAÇÃO DE TÉCNICAS MULTIVARIADAS.....	28
TABELA 2 –	NÍVEIS E VARIÁVEIS DE ESTUDO DO PLANEJAMENTO 2 ² COM PONTO CENTRAL.....	35
TABELA 3 –	POTENCIAS DOS PROCESSOS OXIDAÇÃO/REDUÇÃO PARA OS ELETRODOS DE COBRE MODIFICADOS. TEMPO DE DEPOSIÇÃO MANTIDO FIXO EM 5 SEGUNDOS.....	41
TABELA 4 –	POTENCIAS DOS PROCESSOS OXIDAÇÃO/REDUÇÃO PARA OS ELETRODOS DE PLATINA MODIFICADOS POR COBRE E NÍQUEL.....	50
TABELA 5 –	POTENCIAS DOS PROCESSOS OXIDAÇÃO/REDUÇÃO PARA OS ELETRODOS DE PLATINA MODIFICADOS POR COBALTO E NÍQUEL.....	64
TABELA 6 –	RESULTADOS OTIMIZADOS DE SENSIBILIDADE OBTIDOS POR PLANEJAMENTO FATORIAL.....	75
TABELA 7 –	EFEITOS REFERENTES AO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² ...	75
TABELA 8 –	RESULTADOS DE SENSIBILIDADE OBTIDOS PARA O TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE 3 SEGUNDOS.....	78
TABELA 9 –	PARÂMETROS ANALÍTICOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE CARBOIDRATOS E AMINOÁCIDOS POR DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS.....	79
TABELA 10–	RESULTADOS OBTIDOS PARA OS DIFERENTES ELETRODOS CONSTRUÍDOS NESTE TRABALHO.....	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA – Ácido ascórbico

ABNT – Associação Brasileira de Normas e Técnicas

AgCl – Cloreto de prata

AU – Ácido úrico

CuSO₄ – Sulfato de cobre (II)

CoSO₄ – Sulfato de cobalto (II)

DRX – Difractogramas de Raio-X

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

HNO₃ – Ácido nítrico

ITO – Eletrodo de óxido de estanho dopado com índio

KCl – Cloreto de potássio

KOH – Hidróxido de potássio

LOD – Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

n_{cat} – Número de mols eletrocatalíticos

NiCl₂ – Cloreto de níquel

NiSO₄ – Sulfato de níquel (II)

SM – Sem modificação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 MOTIVAÇÃO.....	17
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
1.2.1 Propriedades eletrocatalíticas dos hidróxidos de metais de transição.....	19
1.2.2 Eletrodeposição de ligas metálicas.....	23
1.2.2.1 Formação de nanopartículas por eletrodeposição.....	25
1.2.3 Planejamento fatorial de experimentos.....	27
2 OBJETIVOS.....	29
2.1 OBJETIVO GERAL.....	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 MATERIAIS.....	31
3.2 PRÉ-TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE.....	31
3.3 ELETRODOS DE COBRE.....	32
3.4 ELETRODO DE PLATINA MODIFICADO.....	33
3.5 SÍNTESE QUÍMICA DAS LIGAS.....	34
3.6 ELABORAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS 2 ² COM CAMINHO DE ASCENÇÃO AO MÁXIMO PARA ELETRODOS MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Co.....	35
3.7 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS.....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 ELETRODOS DE COBRE.....	37
4.1.1 Modificação da superfície de eletrodos de cobre e da liga Ni/Cu.....	37
4.1.2 Conversão dos eletrodos modificados para a forma eletrocatalítica.....	38
4.1.3 Caracterização das superfícies por Espectroscopia Raman.....	41
4.1.4 Propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos de cobre.....	43
4.2 ELETRODOS DE PLATINA MODIFICADOS POR Ni, Cu E LIGAS Ni/Cu.....	46

4.2.1 Modificação da superfície de eletrodos de platina por ligas Ni/Cu.....	46
4.2.2 Conversão do material para a forma eletrocatalítica.....	47
4.2.3 Caracterização do material formado por Ni/Cu via síntese química por Espectroscopia na região do infravermelho e Raios-X.....	50
4.2.4 Caracterização da superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das ligas Ni/Cu sobre eletrodos de ITO.....	53
4.2.5 Propriedades eletrocatalíticas apresentados por eletrodos de Pt modificados por ligas Ni/Cu.....	55
4.3 ELETRODOS DE Pt MODIFICADOS POR Ni, Co E LIGAS Ni/Co.....	59
4.3.1 Modificação da superfície de eletrodos de platina por ligas Ni/Co.....	59
4.3.2 Conversão do material para a forma eletrocatalítica.....	60
4.3.3 Caracterização dos materiais obtidos com as ligas Ni/Co por Espectroscopia na região do infravermelho.....	64
4.3.4 Caracterização da superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura das ligas Ni/Co sobre eletrodos de ITO.....	66
4.3.5 Propriedades eletrocatalíticas apresentadas por eletrodos de Pt modificados por ligas Ni/Co.....	68
4.3.6 Planejamento fatorial de experimentos – Análise dos parâmetros envolvidos.....	75
4.4 ELETRODOS DE COBRE MODIFICADOS vs ELETRODOS DE Pt – LIGAS Ni/Cu vs ELETRODOS DE Pt – LIGAS Ni/Co.....	81
5 CONCLUSÃO.....	83
REFERÊNCIAS.....	84

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

O desenvolvimento de materiais capazes de determinar analitos orgânicos é de grande importância tanto na área de ciência dos materiais quanto na área analítica. Para tanto, diversos materiais orgânicos e inorgânicos são desenvolvidos para se obter metodologias rápidas e confiáveis, favorecendo diversas áreas da ciência e tecnologia, apresentando maior relevância nas indústrias alimentícia e biotecnológica, na diagnose clínica e ambiental. A determinação da glicose é uma ferramenta indispensável para o controle da glicemia e é cotidianamente utilizada pela medicina. Os níveis de glicose no sangue para um indivíduo sadio variam de 4 – 6 mmol L⁻¹ (em jejum) e 8 – 11 mmol L⁻¹ (após alimentação). Para tanto, são amplamente estudados os biossensores na detecção de glicose, tendo estes um grande apelo comercial (WANG, 2008; HELLER e FELDMAN, 2008; MILAGRES *et al.*, 1996; FERREIRA *et al.*, 2004).

Embora esta seja uma abordagem que permita uma grande especificidade devido ao componente biológico, este sistema ainda apresenta algumas limitações. Por exemplo, a processabilidade e purificação de enzimas é um processo dispendioso e pouco reprodutível, além disso, as enzimas possuem um ambiente limitado de utilização, onde fatores como pH, força iônica, temperatura, entre outros, influenciam drasticamente no desempenho do dispositivo analítico (WILSON e TURNER, 1992; PARK *et al.*, 2006).

Uma metodologia bastante empregada a fim de se contornar esses problemas está na remoção do componente biológico, neste caso a enzima redox, onde o analito é diretamente oxidado / reduzido na superfície do eletrodo. Embora mais direta e barata, esta técnica apresenta algumas desvantagens, como a falta de seletividade na detecção e altos valores de sobretensão requeridos para determinadas reações. Com o intuito de minimizar esses aspectos negativos, é bastante usual a incorporação de materiais eletrocatalíticos na superfície do eletrodo, possibilitando que algumas reações sejam mais favorecidas, além da

alteração do potencial eletroquímico para que a reação ocorra, evitando assim, boa parte do sinal de interferentes e a economia de energia (ZHUANG *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2007; SOTOMAYOR e KUBOTA, 2002; SOTOMAYOR e TANAKA *et al.*, 2002).

Dentre os materiais inorgânicos comumente utilizados podemos citar o hidróxido de níquel na sua forma oxidada $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$, além de outros metais de transição como o cobre e o cobalto na mesma forma, o que atribui ao material uma excelente propriedade eletrocatalítica, interessantes na detecção de diversas moléculas como álcoois, açúcares, nitritos e nitratos. (PAIXÃO *et al.*, 2002; PAIXÃO *et al.*, 2007; VIDOTTI e TORRESI *et al.*, 2008; JIANG e ZHANG, 2010). Porém, estes materiais individualmente apresentam limitações, tais como elevados potenciais de oxidação/redução e pouca durabilidade do material, que podem ser minimizadas pela formação de materiais compósitos ou pela incorporação de aditivos. E assim, além da diminuição das limitações pode, em alguns casos, potencializar as propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas de um determinado material.

Assim, torna-se interessante a modificação de eletrodos por ligas Ni/Cu e Ni/Co, seguida pela formação de um óxido misto, na forma de um material compósito, visando sua aplicação em sistemas eletrocatalíticos para a construção de sensores eletroquímicos utilizados na detecção de diversos substratos (como carboidratos e aminoácidos), além da utilização como material ativo em células combustível.

A metodologia de trabalho envolve a formação direta das ligas sobre o eletrodo, através de reações eletroquímicas (como será discutido nos próximos itens). As variáveis de processo serão otimizadas empregando-se a técnica de planejamento fatorial de experimentos, para eletrodos modificados por Ni/Co.

A utilização de métodos multivariados ainda é pouco difundida em análises eletroanalíticas quando comparada aos métodos espectroscópicos e cromatográficos (TARLEY *et al.*, 2009). Estudos mostraram que é possível reduzir o número de experimentos em eletroquímica, além de diminuir o custo agregado utilizando essa abordagem (TARLEY *et al.*, 2009), além disso esse tipo de técnica fornece informações relevantes sobre o sistema em questão, em muitos casos melhorando a resposta analítica e facilitando a compreensão da interação entre os diversos fatores que afetam as análises eletroanalíticas, em especial no

desenvolvimento de sensores (ROCHA *et al.*, 1997; DIAS *et al.*, 2002; GOUDA *et al.*, 2001; MIGNANI *et al.*, 2007; AKHMETSHIN *et al.*, 1998; VLYSSIDES *et al.*, 2003).

Dessa maneira, a partir da formação de um material compósito entre o Ni(OH)_2 e o Co(OH)_2 , é proposta a modificação de eletrodos pela otimização multivariada de forma a ampliar a utilização da quimiometria, não só para análises analíticas clássicas, mas auxiliando no desenvolvimento de materiais.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 Propriedades eletrocatalíticas dos hidróxidos de metais de transição

Os hidróxidos dos metais de transição podem formar em meio alcalino óxidos com propriedades semicondutoras, por exemplo, o hidróxido de níquel (II), que pode produzir o $\beta\text{-NiOOH}$ como produto da oxidação da fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é oxidado a $\gamma\text{-NiOOH}$ (DELL e RAND, 2001). A conversão entre as fases α e β pode ocorrer tanto por envelhecimento do filme ou por via eletroquímica (BERNARD e BERNARD *et al.*, 1996), como esquema mostrado na FIGURA 1.

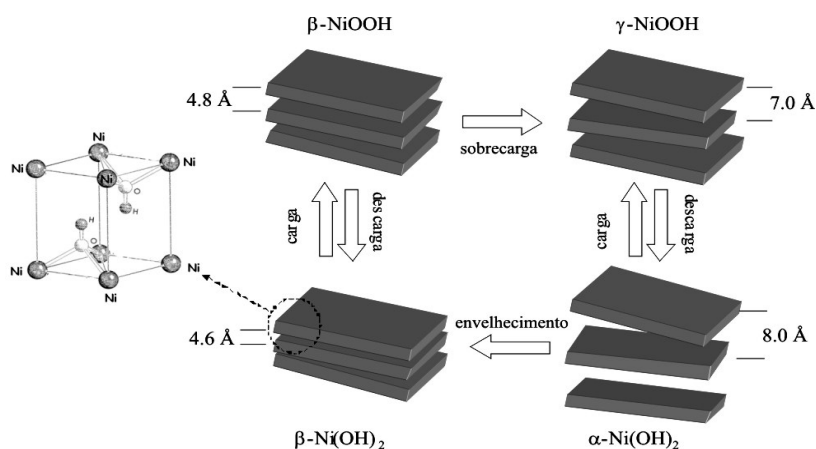
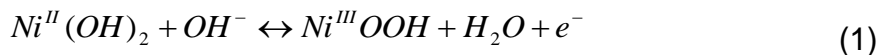


FIGURA 1 – ESQUEMA DIAGRAMA DE BODE PARA O Ni(OH)_2
 FONTE: VIDOTTI *et al.*, (2010)

Eletrodos modificados por $\text{Ni}(\text{OH})_2$ são classicamente utilizado em baterias secundárias, para as quais é preferível que ocorra conversão entre as fases $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \gamma\text{NiOOH}$ do que a interconversão entre as fases $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \beta\text{NiOOH}$, devido ao fato, da primeira estar associada a uma maior carga elétrica, resultado da expansão de volume da fase γNiOOH e maior capacidade de carga da fase $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ (PROVAZI *et al.*, 2001). Enquanto que a interconversão entre as fases $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ e γNiOOH causa deformação mecânica o que resulta em irreversibilidade ao material (PROVAZI *et al.*, 2001). Logo, é esperado que a fase $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ apresente um melhor desempenho e durabilidade, aumentando o tempo de vida útil do material.

Além da utilização em baterias secundárias é conhecido as propriedades eletrocatalíticas na oxidação de compostos orgânicos dos eletrodos modificados por $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobretudo na sua forma eletrocatalítica $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ (VIDOTTI *et al.*, 2010). A reação global em meio alcalino para a formação do par redox pode ser descrita segundo a Equação 1.



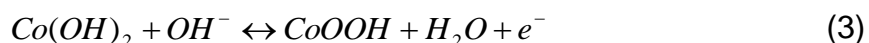
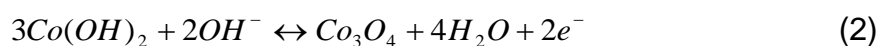
Embora as propriedades apresentadas pelo hidróxido de níquel na aplicação em baterias secundárias, eletrocatalise e eletrocromismo sejam indiscutivelmente boas (VIDOTTI *et al.*, 2010; TANG *et al.*, 2012; DUBAL *et al.*, 2012; LUO *et al.*, 2012), os eletrodos modificados por esse material apresentam algumas desvantagens, por exemplo, um processo de carga limitado (PROVAZI *et al.*, 2001), a conversão entre as fases α e β , que causa irreversibilidade ao material (KIM *et al.*, 1994; PROVAZI *et al.*, 2001) e a proximidade da formação do par redox $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ com a reação de desprendimento de oxigênio, prejudicando seu emprego em aplicações comerciais (VIDOTTI *et al.*, 2010).

Dessa maneira, alguns íons metálicos são utilizados como aditivos na matriz inorgânica do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a fim de diminuir esses problemas, por exemplo, podemos citar os metais cobalto e cádmio. O cobalto desloca o pico redox para potenciais menos positivos, como resultado de um aumento na condutividade do material (KUNG *et al.*, 2011). Enquanto que a substituição dos átomos de Ni^{2+} por Cd^{2+} diminui o estado de oxidação durante os processos de carga e descarga, o

que resulta em uma diminuição da repulsão eletrostática entre as lamelas do hidróxido de níquel, aumentando assim a durabilidade do material (BABU *et al.*, 2010).

Segundo o estudo de Provazi *et al.* (2001), ocorre uma forte interação física entre os metais Ni e Co resultando na formação de uma solução sólida. Essa interação entre os hidróxidos de níquel e cobalto pode ser associada à semelhança entre os metais, como por exemplo, o tamanho do raio iônico, 0,69 Å e 0,63 Å para Ni²⁺ e Co²⁺ respectivamente e, a semelhança na força de ligação com o oxigênio (382,0 kJ mol⁻¹ Ni – O; 384,5 kJ mol⁻¹ Co – O). Isso justificaria também, a co-eletrodeposição desses metais que leva a formação de um óxido misto, no qual os íons Co²⁺ substituem alguns sítios de íons Ni²⁺ na estrutura cristalina do óxido hidratado formando uma única fase (KIM *et al.*, 1994).

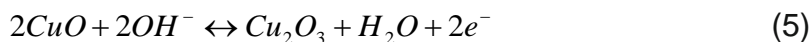
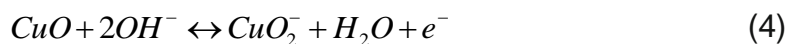
Além da utilização como aditivos na matriz do Ni(OH)₂, nanopartículas de hidróxido de cobalto na sua forma oxidada, Co^{III}OOH, apresentam propriedades eletrocatalíticas na oxidação de composto orgânicos (KUNG *et al.*, 2011). Em soluções alcalinas as reações propostas para ocorrerem no filme óxido e na interface eletrodo/solução são sugeridas como representadas nas Equações 2 e 3 (SEREBRENNIKOVA e BIRSS, 2000).



Assim como os materiais acima citados, o hidróxido de cobre especialmente na sua forma oxidada, Cu^{III}OOH, também foi utilizado por apresentar propriedades eletrocatalíticas na oxidação de compostos orgânicos (WANG *et al.*, 2011). É conhecido que a eletroatividade dos eletrodos de cobre depende da morfologia da sua superfície, estudos mostram que a pré-ativação da superfície antes das medidas proporciona um melhoramento significativo na resposta obtida com esse tipo de tratamento comparado ao eletrodo sem modificação para a detecção de diferentes espécies tais como, nitratos e nitritos, glicose e outros carboidratos, etanol entre outros (LUO e BALDWIN, 1995; BABU *et al.*, 2010; PAIXÃO *et al.*, 2007; GAMBOA *et al.*, 2012).

Nesta linha podemos citar alguns trabalhos, por exemplo, a modificação de eletrodos de cobre por voltametrias cíclicas proporcionando um aumento na rugosidade da superfície, proposto por Babu *et al.*, (2010), esse tratamento possibilitou um aumento na sensibilidade do eletrodo para detecção de glicose. Na modificação proposta por Paixão *et al.*, (2007) a ativação do eletrodo de cobre é realizada por dissolução, sendo o próprio eletrodo a fonte dos íons Cu^{2+} seguido de redeposição, ambos processos foram testados em diferentes tempos, essa abordagem possibilitou aumento da sensibilidade para determinação de nitrito e nitrato. O trabalho apresentado por Gamboa *et al.*, 2012 utiliza o mesmo tipo de tratamento acoplado a um sistema de injeção em fluxo para determinação de nitrato e nitrito, segundo os autores diferentes tempos de aplicação do pré-tratamento geram superfícies altamente rugosas e heterogêneas comparado ao eletrodo sem modificação.

No estudo realizado por Paixão *et al.*, (2006) os filmes formados a partir de óxido de cobre (CuO , $kps = 7,8 \times 10^{-21}$) ou hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $kps = 1,6 \times 10^{-19}$) em meio alcalino apresentam propriedades eletrocatalíticas para oxidação do etanol quando espécies solúveis de Cu^{III} estão presentes. Utilizando uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ), propuseram reações para a formação de Cu^{III} , sendo o CuO precursor do Cu^{III} , podendo ocorrer a formação tanto de espécies solúveis e insolúveis, como mostrado em outro estudo (PAIXÃO e BERTOTTI, 2004), utilizando eletrodos de disco rotatório para oxidação do etanol. As espécies são formadas simultânea ou competitivamente, conforme reações descritas nas Equações 4 e 5 abaixo.



Estudos indicam que ambas as reações contribuem igualmente para o processo de eletrocatalise. E com o tempo pode ocorrer a formação de uma camada de passivação que restringe o processo de transferência de elétrons (PAIXÃO *et al.*, 2006).

1.2.2 Eletrodeposição de ligas metálicas

A eletrodeposição é uma técnica há muito conhecida por ser simples, utilizar materiais e equipamentos de baixo custo e de fácil operação (DELATORRE *et al.*, 2009). A partir dela é possível depositar camadas metálicas como nanoestruturas (NASIRPOURI, 2011) e filmes finos (PANDEY *et al.*, 2012). Baseia-se nas reações de oxidação / redução que podem ocorrer na interface eletrodo / solução, podendo ser classificadas como deposições catódicas (quando elétrons são transferidos do eletrodo para o eletrólito) ou deposições anódicas (quando ocorre transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo). Essas reações necessitam de uma energia interna para ocorrerem, por isso são comumente utilizadas células eletroquímicas de três eletrodos, associadas a um potenciostato / galvanostato.

As principais deposições metálicas utilizando a eletrodeposição são: galvanostática, onde a corrente é mantida fixa durante a deposição na célula eletroquímica; a potenciostática na qual é aplicado um potencial a célula eletroquímica durante a deposição e podem ser observadas as variações na corrente com o decorrer do tempo; e a eletrodeposição espontânea (“*Electroless*”) que não necessita da aplicação de tensões ou correntes a célula eletroquímica, ocorrendo de forma espontânea em circuito aberto (MUNFORD, 2002). A deposição potenciostática foi a técnica utilizada neste trabalho, pois embora a deposição galvanostática ofereça um controle maior da quantidade de material depositado, mantendo o potencial fixo na técnica potenciostática, é possível manter o controle rigoroso das espécies que serão reduzidas.

Tanto a técnica galvanostática quanto a potenciostática permitem determinar a espessura do material depositado pelo controle do tempo de aplicação da corrente ou potencial de trabalho, é possível também, controlar a composição do material variando a quantidade dos íons presentes na solução eletrolítica. A FIGURA 2 mostra o perfil característico da eletrodeposição de metais empregando a técnica potenciostática e foi semelhante as curvas obtidas neste trabalho. Este perfil é conhecido como transiente de corrente e fornece informações sobre o processo de deposição e a partir da integração da área

abaixo da curva é possível determinar a quantidade de material eletrodepositado (PASA e MUNFORD, 2006).

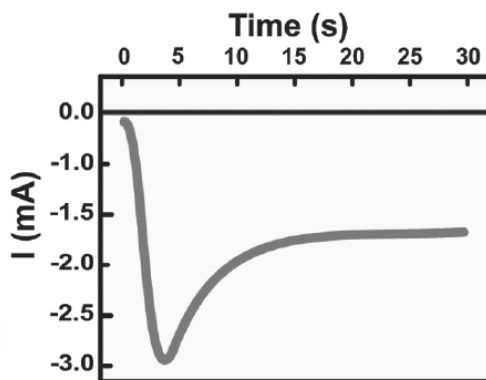


FIGURA 2 – PERFIL AMPEROMÉTRICO CARACTERÍSTICO DE UMA DEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA CATÓDICA
 FONTE: PASA E MUNFORD (2006)

Os processos de eletrodeposição normalmente ocorrem em três etapas: a primeira é um processo de difusão dos íons solvatados até a superfície do eletrodo de trabalho, em seguida ocorre uma transferência de elétrons que dá início a adsorção dos metais, e por fim uma difusão superficial que gera a incorporação do metal/liga por toda superfície do eletrodo (PASA e MUNFORD, 2006). Um processo catódico pode ser representado segundo a reação representada na Equação 6, onde M = metal, neste caso, Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} .



Esta reação é estabelecida na superfície do eletrodo de trabalho carregado negativamente até que o equilíbrio termodinâmico seja estabelecido e assim ocorre a formação de uma liga sólida (SOUZA, 2010). Esses processos são denominados de faradaicos, pois seguem a Lei de Faraday, segundo a qual a quantidade de substância submetida à redução ou oxidação sobre o eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de energia elétrica que passa através da

célula. A eletrodeposição dos cátions Ni^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} para a formação das ligas que serão descritos nesse trabalho seguem a mesma regra.

1.2.2.1 Formação de nanopartículas por eletrodeposição

Materiais nanoestruturados diferenciam-se dos materiais policristalinos convencionais pelo tamanho de seus componentes estruturais unitários, apresentando propriedades que são drasticamente diferentes. Essas alterações são resultados dos efeitos quânticos de tamanho, sendo especialmente evidentes em materiais semicondutores, onde temos uma modificação nas suas propriedades eletrônicas. Dentro desta nova classe de materiais que sofrem os efeitos quânticos de tamanho é possível citar mudanças, por exemplo, das propriedades magnéticas do óxido de ferro (HSEIH *et al.*, 2002), as propriedades condutoras de nanotubos de carbono (DUMITRESCU *et al.*, 2009; ZARBIN, 2007) a catálise apresentada por nanopartículas de ouro (HARUTA, 1997; DANIEL e ASTRUC, 2004) e a intensificação da banda plasmônica de superfície em metais, (MULVANEY, 1996; ALVAREZ *et al.*, 1997; DAMOS *et al.*, 2005).

Atualmente o interesse na modificação de eletrodos por nanopartículas tem aumentado devido às características intrínsecas que esses nanomateriais apresentam que não podem ser observadas nos materiais em escala convencional (MATSUSHIMA *et al.*, 2012). Esse tipo de modificação proporciona algumas vantagens em eletroanálise, por exemplo, elevada atividade catalítica, aumento da área superficial e aumento do transporte de massa (WELCH e COMPTON, 2006). Diversas técnicas podem ser utilizadas para modificação dos eletrodos, no entanto, uma técnica bastante empregada é a eletrodeposição, pois além de possibilitar maior controle na formação das nanopartículas é uma técnica simples e de baixo custo. Através do controle da corrente ou potencial aplicado e da solução de síntese, é possível obter nanopartículas com tamanhos uniformes e densidade controlada (WELCH e COMPTON, 2006).

A utilização de eletrodos modificados por nanopartículas possibilita a formação de uma superfície de maior rugosidade o que proporciona um aumento da área ativa, de maneira que pode favorecer algumas reações eletroquímicas, e

ainda possibilitar um ganho de seletividade, visto que é possível a ocorrência dessas reações em potenciais menos elevados, diminuindo consideravelmente o sinal de interferentes (MATSUSHIMA *et al.*, 2012).

A utilização de metais na forma de nanopartículas, como ouro, prata, cobre e níquel, são amplamente empregados para a modificação de eletrodos, visto a sua conhecida aplicação em eletroanálises. Podemos citar a eletrodeposição de nanopartículas de ouro sobre eletrodo de pasta de carbono a partir de uma solução de HAuCl_4 (CARRALERO *et al.*, 2005). Os autores compararam o eletrodo modificado por eletrodeposição com outro trabalho no quais as nanopartículas foram obtidas por um método diferente (LIU *et al.*, 2003) e observaram que a formação por deposição eletroquímica resulta em um eletrodo com maior sensibilidade e uma ampla faixa linear para detecção de fenol, além de um tempo de vida útil maior.

A eletrodeposição de nanopartículas de cobre sobre eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) a partir de uma solução de sulfato de sódio contendo íons Cu^{2+} , para detecção de íons nitrato, foi investigada através da variação das condições de deposição eletroquímica (potencial de trabalho e tempo de aplicação), assim como a variação da concentração de íons Cu^{2+} na solução de síntese, de maneira que foi possível obter nanopartículas com diferentes tamanhos e densidade sobre eletrodo de DDB (WELCH *et al.*, 2005).

Nanocristais de níquel foram obtidos por eletrodeposição a partir de soluções de nitrato de níquel em NH_4Cl sobre uma superfície de grafite, utilizando um método de coevolução de H_2 . A eletrodeposição utilizando esse método proposto pelos autores possibilitou seletividade da dispersão de tamanho das nanopartículas de níquel. Além da monodispersão foi possível obter nanocristais, denominados “*snowball*” de tamanho entre 1 - 10 nm (ZACH e PENNER, 2000).

Esses trabalhos mostram que a formação de nanopartículas por eletrodeposição é possível e em muitos casos apresenta resultados melhores quando comparado aos métodos tradicionais de obtenção de nanomateriais, como por microemulsão, por decomposição térmica, entre outros. Uma das grandes vantagens nesse método é a facilidade da preparação, baixo custo e a possibilidade de trabalhar em meios aquosos, ampliando assim a utilização desses eletrodos modificados.

1.2.3 Planejamento fatorial de experimentos

As técnicas multivariadas de otimização apresentam muitas vantagens em relação ao clássico sistema univariado, incluindo o baixo custo, a redução no número de experimentos e principalmente a possibilidade de avaliar a interação entre as variáveis (efeitos sinérgicos ou antagônicos) que influenciam um determinado processo (BARROS *et al.*, 2010; BARROS *et al.*, 2011). Particularmente, os planejamentos fatoriais de dois níveis (2^n , sendo n o número de variáveis, e cada uma delas estudada em dois níveis (-) e (+)) são especialmente eficientes e de fácil interpretação, embora sejam incapazes de explorar completamente uma ampla faixa de valores de uma variável, podem indicar a tendência e então determinar a direção promissora para a otimização requerida.

Todas essas vantagens têm atraído à aplicação desta metodologia nos mais diversos campos da ciência, incluindo a área de desenvolvimento de sensores eletroquímicos (DIAS *et al.*, 2002; SHIUE-LANG *et al.*, 2002; SANTHIAGO *et al.*, 2010; HORRY *et al.*, 2007). Alguns trabalhos que envolvem a eletroquímica e quimiometria estão listados na TABELA 1.

TABELA 1 – TRABALHOS ELETROQUÍMICOS COM APLICAÇÃO DE TÉCNICAS MULTIVARIADAS

ANALITO / SISTEMA	MEDIADOR IMOBILIZADO	PARÂMETROS OTIMIZADOS	APLICAÇÃO	REFERÊNCIA
Preparação de eletrodo multienzimático	Glutaraldeído	Concentração das enzimas: invertase, mutarotase glicose oxidase.	Biossensor de sacarose	Gouda <i>et al.</i> , 2001
Preparação de eletrodo	Matriz de argila aniônica (Ni/Al-NO ₃ HT) com imobilização de enzima	Concentração da enzima (Glicose oxidase) e razão molar Ni/Al	Biossensor de glicose	Mignani <i>et al.</i> , 2007
Avaliação dos parâmetros eletroquímicos	—	Taxa de entrada de lixiviados, pH e temperatura, quantidade de NaCl, tensão aplicada, concentração de Fe ²⁺	Tratamento de lixiviados de aterro por oxidação eletroquímica	Vlyssides <i>et al.</i> , 2003
Propriedades eletroquímicas do azul de metileno imobilizada em superfícies de celulose modificadas	Azul de metileno em superfícies de celulose modificadas (Cel/TiOMB e Cel/Ti(MB) ₂ PO ₄)	Concentração de NaCl, pH e modificador de celulose (Cel/TiOMB e Cel/Ti(MB) ₂ PO ₄)	Melhora da reversibilidade do processo redox do azul de metileno	Dias <i>et al.</i> , 2002

No presente trabalho foi empregada a técnica de planejamento fatorial de experimentos apenas para os eletrodos modificados por ligas Ni/Co, pois mesmo este apresentando um valor menor de sensibilidade, se comparado aos eletrodos modificados por Ni/Cu, algumas propriedades mais interessantes, como, reprodutibilidade e potencial de oxidação eletrocatalítico, foram observadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho tem como objetivo a obtenção de ligas Ni/Cu e Ni/Co por síntese eletroquímica, seguida pela formação de um óxido misto e sua otimização utilizando a técnica multivariada visando o desenvolvimento de materiais com propriedades eletrocatalíticas elevadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Formação e caracterização eletroquímica de ligas Ni/Cu eletrodepositadas sobre eletrodos de cobre;
2. Formação e caracterização eletroquímica de ligas Ni/Cu e Ni/Co eletrodepositadas sobre eletrodos de platina;
3. Caracterização por espectroscopia Raman dos eletrodos modificados por óxidos de cobre e óxidos de cobre e níquel sobre eletrodos de cobre;
4. Síntese química de óxidos mistos compostos por Ni/Cu e Ni/Co;
5. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho e Raio-X dos óxidos mistos formados via síntese química;
6. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura das ligas Ni/Cu e Ni/Co eletrodepositadas sobre superfície de eletrodo de ITO;
7. Avaliação das propriedades eletrocatalíticas dos materiais formados por óxidos de Ni/Cu sobre eletrodos de cobre e de platina utilizando a glicose como sonda eletroquímica;
8. Avaliação das propriedades eletrocatalíticas dos materiais formados por óxidos de Ni/Co sobre eletrodos de platina, utilizando a glicose como sonda eletroquímica, com o auxílio das técnicas multivariadas;

9. Obtenção das figuras de mérito analítico, sensibilidade, LOQ e LOD para eletrodos modificados por ligas Ni/Co;
10. Determinação de glicose, frutose, glicina e cisteína utilizando o eletrodo modificado na proporção 55:45 Ni/Co (mol/mol) em 3 segundos de deposição.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

KCl, KOH, NiCl_2 , CuSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 , glicose, frutose, glicina, cisteína, ácido ascórbico, ácido úrico e HNO_3 , todos obtidos da Synth foram de grau analítico PA usados sem nenhum tratamento prévio e etanol comercial. Foram preparadas soluções estoques de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NiCl_2 1 mmol L^{-1} , CuSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 a 10 mmol L^{-1} , e soluções $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ dos carboidratos e aminoácidos acima citados. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada MilliQ R = $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. O eletrodo de cobre foi construído a partir de fios de cobre obtidos comercialmente, com diâmetro de 3,5 mm revestidos com uma fina camada de vidro e selados com silicone. Como eletrodo auxiliar e referência foram utilizados respectivamente, uma placa de platina e $\text{Ag/AgCl/Cl}^-_{\text{sat}}$. Para as deposições em eletrodo inerte, foi utilizado um eletrodo de platina de área geométrica circular plana de $0,1963 \text{ cm}^2$. Para caracterização em microscopia eletrônica de varredura foram utilizados eletrodos de óxido de estanho dopado com índio (ITO) (resistência $< 15 \Omega/\text{cm}^2$), obtido da Delta Tecnologias.

3.2 PRÉ-TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE

Para limpeza da superfície, o eletrodo de platina, antes de cada deposição dos metais, foi submetido à aplicação de um potencial de 0,8 V por 100 segundos em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para retirar qualquer resquício de impurezas. Em seguida foi polido com suspensão de alumina 0,3 e $0,05 \mu\text{m}$, enxaguados com água destilada e deixado em banho de ultrassom por 5 minutos, em uma mistura 1:1 de etanol comercial e solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo de cobre foi

previamente polido com alumina e deixado em banho de ultrassom como descrito acima.

3.3 ELETRODOS DE COBRE

A formação do material eletrocatalítico foi diretamente efetuada sobre o eletrodo de cobre, a partir de ciclos de oxidação / redução visando a modificação da morfologia superficial. Inicialmente o eletrodo de cobre foi submerso em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹, e submetido a dois saltos de potencial: E₁ (0,7 V), necessário para a oxidação do cobre metálico a íons Cu²⁺. No segundo salto, E₂ (-1,1 V), os íons Cu²⁺ são reduzidos a cobre metálico. O tempo de aplicação de E₁ foi variado nos tempos 10, 50 e 100 segundos e E₂ foi mantido fixo em 5 segundos. Com este procedimento é esperado que a deposição dos cátions leve à uma superfície altamente rugosa, com elevado comportamento eletrocatalítico.

Uma vez modificada a superfície, uma segunda etapa consiste na conversão de cobre a óxido de cobre (a forma eletrocatalítica), em solução alcalina. Esta conversão foi efetuada utilizando 10 ciclos voltamétricos em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Na tentativa de construção de um sensor amperométrico para glicose, foram realizados testes para uma faixa de concentração de 0 – 0,875 mmol L⁻¹. O potencial de oxidação aplicado foi aquele correspondente a presença da forma eletrocatalítica Cu^{III}OOH, o que pode variar dependendo das condições de síntese de cada eletrodo.

A formação do material híbrido Ni/Cu ocorreu de maneira similar à descrita para a modificação do eletrodo de cobre puro, salvo pela incorporação de 1 mmol L⁻¹ de NiCl₂ à solução eletrolítica. A aplicação de E₂ possibilitou a redução conjunta dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺ sobre a superfície do eletrodo. A etapa de obtenção da forma eletrocatalítica e os procedimentos adotados para avaliar o eletrodo, foram os mesmos descritos acima. O potencial de trabalho foi escolhido em função da presença das espécies Ni^{III}OOH/Cu^{III}OOH.

3.4 ELETRODO DE PLATINA MODIFICADO

Ao contrário do descrito anteriormente, no qual o próprio eletrodo de cobre era a fonte dos íons Cu^{2+} . A síntese do material híbrido foi realizada diretamente sobre o eletrodo de platina, imerso em 20 mL de uma solução eletrolítica contendo diferentes proporções dos sais de sulfato de níquel e cobre, cujas proporções (mol/mol) estudadas foram 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100, no qual foi aplicado um salto de potencial de -1,1 V, que possibilitou a redução conjunta dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} sobre a superfície do eletrodo de platina em diferentes tempos de deposição (5, 10, 20, 40 e 50 segundos). As etapas seguintes ocorreram de maneira similar, no entanto foram aplicados 20 ciclos voltamétricos para estabilização do filme e a faixa de concentração de estudo para oxidação da glicose variou de 0 – 0,4375 mmol L⁻¹. O potencial de oxidação dos analitos estudados depende da presença da forma eletrocatalítica dos óxidos presentes $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}/\text{Cu}^{\text{III}}\text{OOH}$.

De maneira similar a síntese do material formado por Ni/Cu e nas mesmas proporções, as ligas Ni/Co foram eletrodepositadas a partir de uma solução contendo sais de sulfato de níquel e cobalto em diferentes tempos de deposição (5, 10, 20, 50 e 100 segundos). Para cada um desses eletrodos foram realizados os mesmos estudos descritos anteriormente. O potencial aplicado na etapa de oxidação de glicose, também variou conforme as condições de síntese, neste caso o potencial aplicado correspondeu a presença da forma eletrocatalítica do óxido misto, $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}/\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$.

O FIGURA 3 descreve o esquema de todas as proporções (mol/mol) da liga Ni/Cu e Ni/Co e os tempos de deposição que foram estudados.

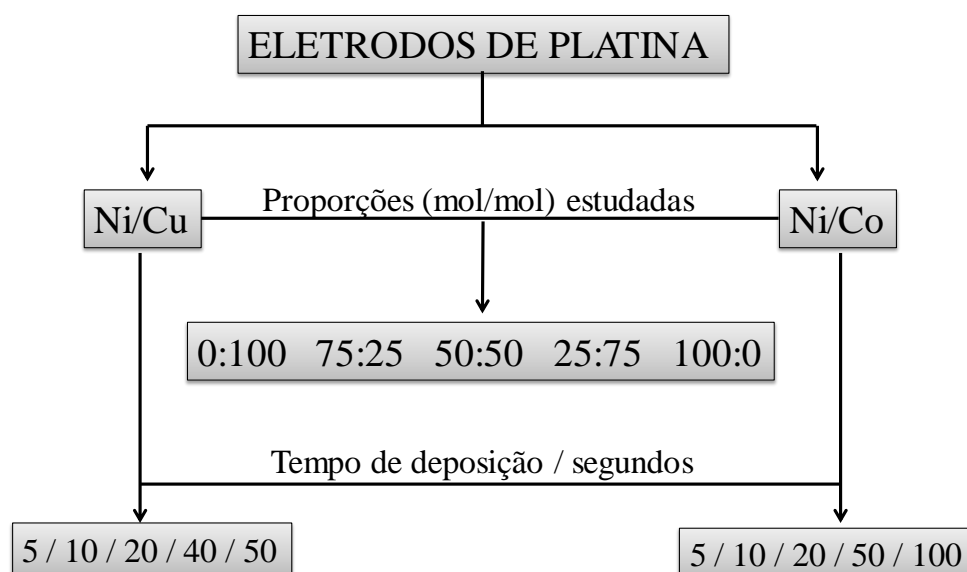


FIGURA 3 – ESQUEMA REPRESENTANDO AS DIFERENTES PROPORÇÕES (mol/mol) DOS ÍONS Ni/Cu E Ni/Co NA SOLUÇÃO DE SÍNTESE DAS LIGAS E OS TEMPOS DE DEPOSIÇÃO ESTUDADOS.

Fonte: O Autor (2013)

3.5 SÍNTESE QUÍMICA DAS LIGAS

Os óxidos/hidróxidos formados a partir das ligas Ni/Cu e Ni/Co sintetizados eletroquimicamente como descrito no item 3.4 foram sintetizadas via síntese química, com o intuito de mimetizar a etapa de formação do óxido/hidróxido na superfície do eletrodo que ocorre em meio alcalino, e assim possibilitar a análise desses materiais por espectroscopia na região do infravermelho e raio-X.

A síntese química foi realizada da seguinte maneira, em banho de gelo e sob intensa agitação, soluções de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de sais de sulfato de níquel, cobalto ou cobre foram misturadas nas mesmas proporções estudadas eletroquimicamente com volume final de 10 mL. Para precipitação dos materiais, foram adicionadas 5 alíquotas de 2 mL de KOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Após 15 minutos, as amostras foram filtradas a vácuo, lavadas com água deionizada e secas em dessecador sob pressão reduzida.

3.6 ELABORAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS 2^2 COM CAMINHO DE ASCENÇÃO AO MÁXIMO PARA ELETRODOS MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Co

A partir dos resultados obtidos com a realização dos experimentos descritos utilizando eletrodos modificados por ligas Ni/Co, tomou-se como ponto central o eletrodo modificado na proporção 50:50 Ni/Co no tempo de 5 segundos, e partir destes foram realizados os experimentos nas condições descritas na TABELA 2, de maneira semelhante descrita nos ítems anteriores.

TABELA 2 – NÍVEIS E VARIÁVEIS DE ESTUDO DO PLANEJAMENTO 2^2 COM PONTO CENTRAL

VARIÁVEL	NÍVEL (-)	NÍVEL (0)	NÍVEL (+)
PROPORÇÃO MOL DE Ni^{2+} EM RELAÇÃO AO Co^{2+}	45	50	55
TEMPO / (s)	3	5	7
EXPERIMENTO	PROPORÇÃO (mol) de Ni^{2+}	TEMPO	
1	-	-	
2	-	+	
3	+	-	
4	+	+	
5	0	0	
6	0	0	
7	0	0	

Todo o tratamento dos dados obtidos pelo planejamento fatorial foi realizado em programa *Statistica for Windows 9.1* (StatSoft, Inc.), cuja licença foi recentemente adquirida pelo programa de Pós-Graduação em Química (UFPR).

Depois de determinado o melhor eletrodo para eletrocatalise da glicose, este foi testado quanto as suas propriedades eletrocatalíticas frente a oxidação de outros carboidratos (frutose) e aminoácidos (glicina e cisteína). A fim de determinar a durabilidade e repetibilidade do eletrodo obtido, este foi armazenado por cinco dias, sendo que a cada dia foram realizadas 10 medidas amperométricas para a concentração de $0,125 \text{ mmol L}^{-1}$ de glicose. Os parâmetros analíticos, tais como, o Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ) foram determinados.

Para o estudo de interferentes foram adicionadas a amostra de glicose ($[Gli] = 0,25 \text{ mmol L}^{-1}$) soluções de ácido áscorbico (AA) e ácido úrico (AU) (concentração = $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e foram coletadas as correntes referentes aos eletrodos de platina modificados por ligas Ni/Cu.

3.7 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato Microquímica modelo MQPG01, utilizando uma placa de Pt e Ag/AgCl (KCl saturado) como eletrodos auxiliar e referência, respectivamente. Os eletrodos de trabalho utilizados foram cobre e platina.

A caracterização dos materiais foi efetuada em um espectrômetro Raman Reninshaw, utilizando radiação excitante na região do verde, cerca de 540 nm, diretamente sobre a superfície dos eletrodos de cobre e modificados por ligas Ni/Cu.

As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas com as amostras obtidas via síntese química. Os espectros foram obtidos em um equipamento Bio-Rad Excalibur FTS 3500GX utilizando pastilhas de KBr.

As amostras para análise por difração de raio-X foram obtidas por síntese química e os difratogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu DRX-6000 utilizando radiação Cu K α a 40 kV e 40 mA.

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram sintetizadas por eletrodeposição sobre a superfície de ITO. Para o tempo de 5 segundos foram preparadas amostras nas proporções 100:0, 50:50 e 0:100 Ni/Co e Ni/Cu e para a proporção 50:50 Ni/Co e Ni/Cu foram eletrodepositadas nos tempos de 10 e 50 segundos. As imagens foram obtidas em um equipamento JEOL – JSM-6360 LV, com aplicação de uma tensão de 5 kV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ELETRODOS DE COBRE

4.1.1 Modificação da superfície de eletrodos de cobre e formação de ligas Ni/Cu

Inicialmente o eletrodo de cobre foi submetido a diferentes saltos de potencial em uma solução eletrolítica de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ conforme descrito na seção experimental. A primeira etapa ocorre quando aplicado um potencial de $0,7 \text{ V}$ (E_1) que é responsável por remover a camada superficial do eletrodo na forma de íons Cu^{2+} . A segunda etapa está relacionada à redução dos íons Cu^{2+} com a aplicação de um potencial E_2 ($-1,1 \text{ V}$) suficientemente negativo, esperando assim que esses íons se depositem aleatoriamente, alterando a morfologia superficial do eletrodo (FIGURA 4 B). O perfil amperométrico apresentado na FIGURA 4 foi semelhante para todos os tempos estudados, e ocorreu de maneira similar para a deposição da liga Ni/Cu.

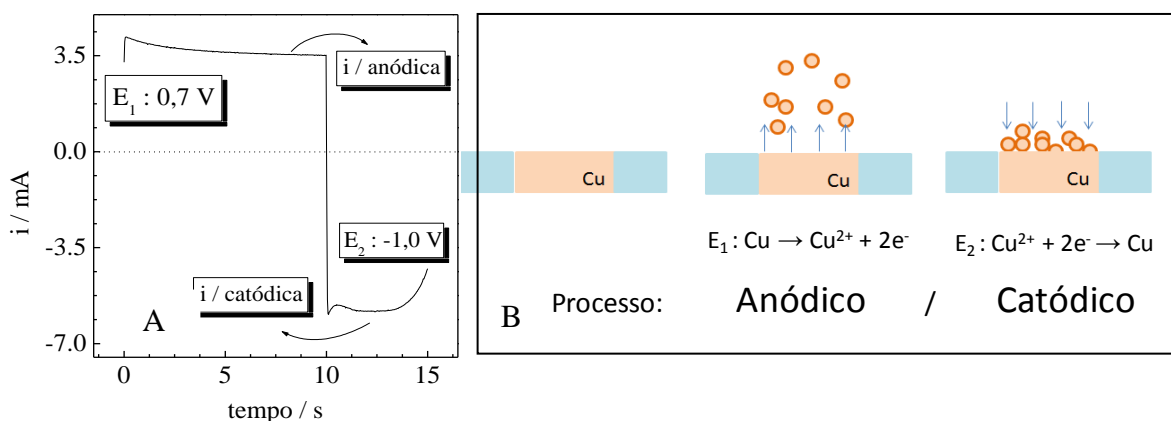


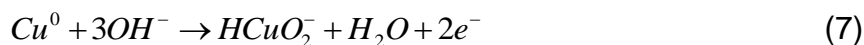
FIGURA 4 – A) PERFIL AMPEROMÉTRICO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE COBRE EM KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; B) ESQUEMA DA MODIFICAÇÃO DO ELETRODO DE COBRE
FONTE: O Autor (2012)

Os diferentes tempos de aplicação de E_1 geram diferentes quantidades de íons Cu^{2+} , e superfícies com morfologias distintas, essa diferença resulta em eletrodos com diferentes sensibilidades como será visto adiante utilizando esses eletrodos modificados na detecção de glicose.

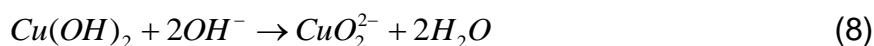
4.1.2 Conversão dos eletrodos modificados para a forma eletrocatalítica

Após a etapa de modificação do eletrodo de cobre (puro ou na presença da liga) para a obtenção de uma superfície rugosa, os eletrodos foram submetidos a voltametrias cíclicas em uma janela de potencial de 0 – 0,7 V em KOH 0,1 mol L⁻¹, para que a superfície formada na etapa anterior fosse mantida. Visto que devido ao elevado valor de pH da solução eletrolítica, imediatamente ao serem oxidados os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} precipitam na forma de óxido/hidróxido. O perfil voltamétrico obtido na formação dos filmes está demonstrado na FIGURA 5.

A FIGURA 5 (A) mostra o comportamento voltamétrico do eletrodo de cobre puro em KOH 0,1 mol L⁻¹. É possível verificar no primeiro ciclo o aparecimento de um comportamento anódico de alta intensidade irreversível e pode ser atribuído a formação dos íons Cu^{2+} que são quimicamente precipitados na forma do óxido hidratado $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, devido ao alto valor de pH do eletrólito. Alguns autores diferem quanto o mecanismo de reação para formação dessas espécies, como citado anteriormente no item 1.2.1 ou ainda o trabalho de Quintino (2003) que propõe as reações redox que ocorrem na superfície do eletrodo segundo as Equações 7, 8 e 9, porém ambos sugerem a formação de Cu^{III} .



E a partir do equilíbrio de dissolução:



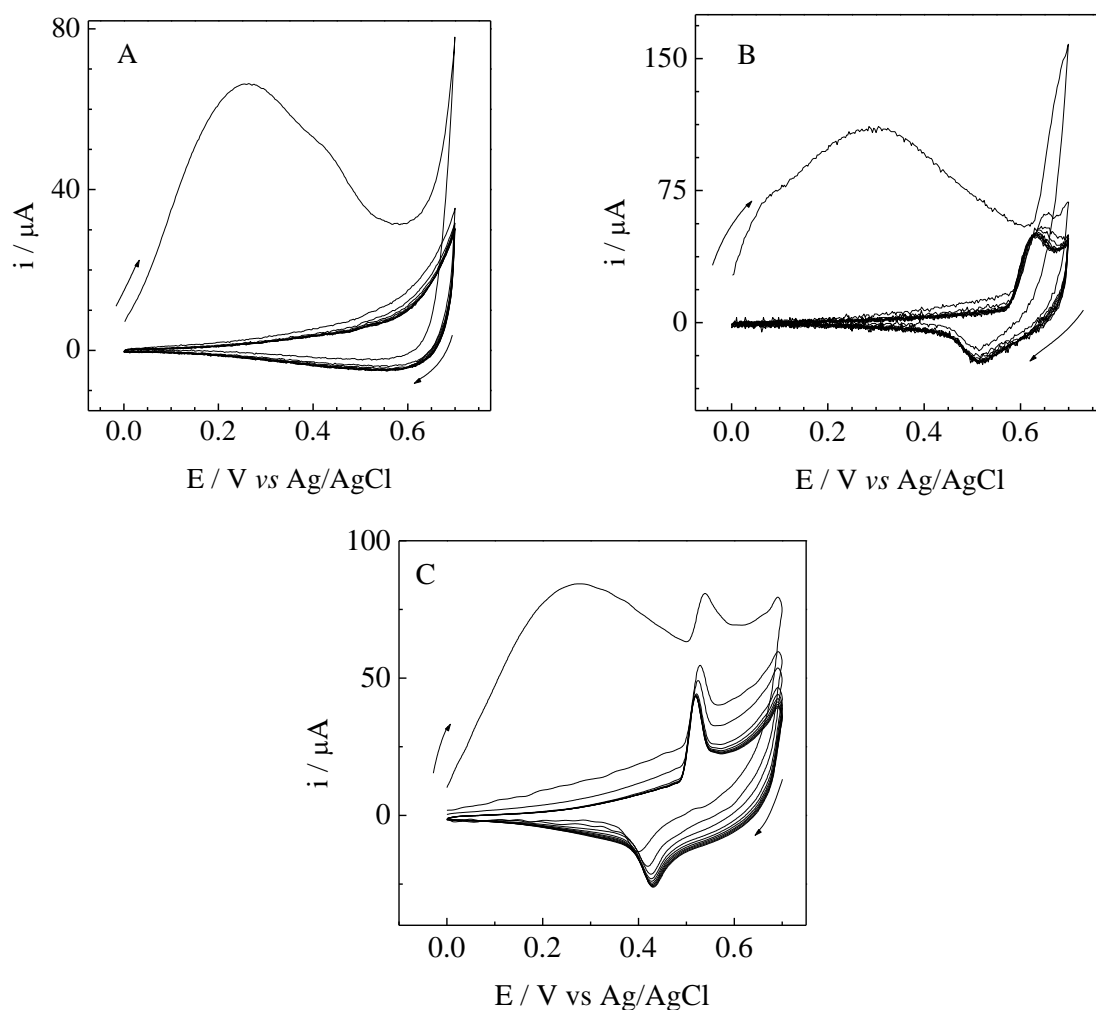
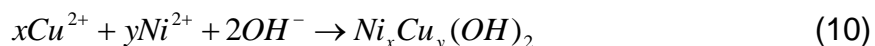


FIGURA 5 – PERFIL VOLTAMÉTRICO PARA FORMAÇÃO DOS FILMES ELETRODEPOSITADOS SOBRE ELETRODOS DE COBRE EM KOH 0,1 mol L⁻¹, JANELA DE POTENCIAL 0,0 A 0,7 V, VELOCIDADE DE VARREDURA 50 mV s⁻¹, 10 CICLOS. A) FILME DO ÓXIDO/HIDRÓXIDO DE COBRE, B) FILME OBTIDO DA LIGA Ni/Cu, C) FILME OBTIDO DA DEPOSIÇÃO DE Ni SOBRE ELETRODO DE COBRE, SEM A OXIDAÇÃO DO COBRE. FONTE: O Autor (2012)

Essa curva de oxidação intensa observada para a formação dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺ não está presente nas próximas varreduras, e um decréscimo rápido na corrente é observado nas curvas posteriores até que comecem a ser sobrepostas e não ocorre mais variação de corrente. Esse fato pode ser atribuído a um processo de passivação resultante da formação muito rápida de um filme (MILLER, 1969). Voltamogramas semelhantes podem ser observados em diversos trabalhos que utilizam eletrodos modificados por óxidos de cobre depositados via rota eletroquímica em soluções alcalinas (WELS e JOHNSON *et al.*, 1990; PRABHU e BALDWIN *et al.*, 1989). Os autores sugerem que durante a

varredura positiva, somente a camada de CuO formada na primeira varredura em contato com a solução eletrolítica é convertida a um óxido de Cu^{III}, não se sabe ao certo a estrutura, mas pode ser CuO(OH) um óxido-hidróxido. Os filmes obtidos nesse trabalho estão de acordo aos relatos da literatura, tendo início a partir de potenciais maiores que 0,3 V (vs Ag/AgCl_{sat}), mais precisamente pode ser observado próximo a potenciais de 0,6 V. E na curva catódica, pode ser observado um leve pico de corrente em torno de 0,6 V, que pode ser atribuído a redução de Cu^{III}OOH a Cu^{II}(OH)₂.

Na FIGURA 5 (B) está demonstrado o perfil do comportamento obtido para a formação do óxido misto em KOH 0,1 mol L⁻¹. Semelhante ao óxido de cobre na varredura do primeiro ciclo foi verificado uma intensa curva anódica, que neste caso é característica da formação irreversível dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺ que são quimicamente precipitados na forma do óxido misto Ni_x/Cu_yO.H₂O. Para este processo é proposto a seguinte reação global descrita pela Equação 10 abaixo.



Nos ciclos subsequentes em aproximadamente 0,6 V onde era observada uma larga curva catódica referente à redução do Cu^{III}OOH, na FIGURA 5 (B), há o aparecimento de um processo redox reversível referente ao par Ni^{II}(OH)₂ / Ni^{III}OOH (VIDOTTI *et al.*, 2009) e que também expressa um potencial característico do par redox Cu^{II}(OH)/Cu^{III}OOH. Foi verificado que com a formação do óxido misto ocorreu um deslocamento da corrente de pico catódica para potenciais menores, aproximadamente 0,5 V, quando comparado ao óxido de cobre, o que pode ser uma evidência da formação de um material compósito. Os potenciais referente a obtenção de forma eletrocatalítica para todos os tipos de eletrodos estudados estão listados na TABELA 3.

TABELA 3 – POTENCIAS DOS PROCESSOS OXIDAÇÃO/REDUÇÃO PARA OS ELETRODOS DE COBRE MODIFICADOS. TEMPO DE DEPOSIÇÃO MANTIDO FIXO EM 5 SEGUNDOS.

Eletrodo / modificação	Modificação por oxidação (tempo / s)	Potencial de obtenção da forma oxidada $M^{III}OOH$ / VOLT	Potencial obtenção da forma reduzida $M^{II}(OH)_2$ / VOLT
Cobre	Sem modificação	0,61	0,61
Cobre	10 s	0,60	0,60
Cobre	50 s	0,51	0,51
Cobre	100 s	0,54	0,54
Cobre / liga Ni/Cu	Sem modificação	0,52	0,43
Cobre / liga Ni/Cu	10 s	0,63	0,51
Cobre / liga Ni/Cu	50 s	0,51	0,51
Cobre / liga Ni/Cu	100 s	0,50	0,50

M = Cu, Ni ou Ni/Cu

A FIGURA 5 (C) pode ser comparada as FIGURAS (A) e (B), nessa o eletrodo de cobre não foi submetido a aplicação de E_1 , de maneira que não ocorreu oxidação dos íons Cu^{2+} , referente a primeira etapa de modificação da superfície. Para esta situação de deposição dos íons Ni^{2+} sobre o eletrodo de cobre, foi verificado que o perfil voltamétrico é diferente do material formado em B, sendo mais característico ao processo redox $Ni^{II}(OH)_2/Ni^{III}OOH$. No entanto, foi verificado na FIGURA (C), que no primeiro ciclo voltamétrico ocorre a formação de íons Cu^{2+} , mas que não afeta o comportamento do par redox $Ni^{II}(OH)_2/Ni^{III}OOH$, indicando que os íons Cu^{2+} não foram incorporados na matriz do $Ni(OH)_2$ formado na superfície do eletrodo, tal como observado em (B). Essas observações evidenciam a formação de um material compósito formado por ligas Ni/Cu, mostrado em (B).

4.1.3 Caracterização das superfícies por Espectroscopia Raman

Para corroborar as observações eletroquímicas da formação do material compósito, foi efetuada uma caracterização superficial através da espectroscopia Raman, para os eletrodos modificados por Cu e Ni/Cu, após o tratamento da superfície por ciclagens em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os espectros obtidos estão representados na FIGURA 6.

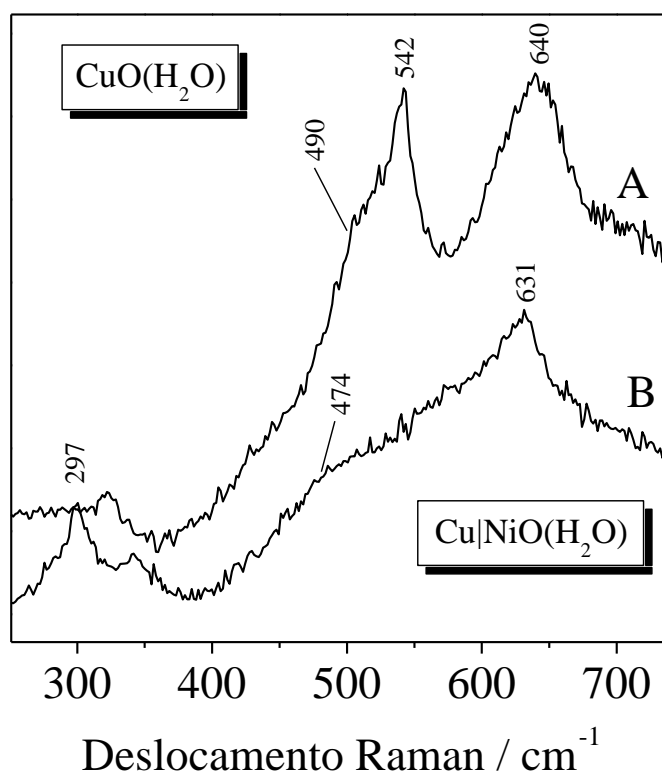


FIGURA 6 – ESPECTRO RAMAN OBTIDO PARA O ELETRODO MODIFICADO DE COBRE (A) E DA LIGA Ni/Cu (B)
 FONTE: O Autor (2012)

Para o eletrodo puro de cobre (A) são observadas duas bandas em 542 e 640 cm^{-1} , além de um ombro em 490 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas a presença da vibração da ligação Cu-O presente nos óxidos CuO e Cu_2O , e o ombro encontrado pode ser atribuído ao $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (CHAN *et al.*, 1999; SINGH *et al.*, 2009; DESILVESTRO e WEAVER, 1986; ZHANG *et al.*, 1993). O espectro obtido a partir do eletrodo modificado pela liga Ni/Cu (B) apresentou um deslocamento para menores frequências das bandas em 474 e 631 cm^{-1} , além de uma diminuição intensa do sinal em 542 cm^{-1} , e o aparecimento de uma nova banda em 297 cm^{-1} , não observado nos eletrodos de cobre. Estes resultados encontrados podem ser relacionados com a substituição no retículo cristalino dos átomos de cobre por átomos de níquel, especialmente o sinal em 297 cm^{-1} , deve ser atribuído a algum modo vibracional específico das ligações entre Cu – Ni, porém não encontrado em literatura. Não foi observado nenhum sinal característico do hidróxido de níquel puro, cujas bandas se encontram na região entre 400-550 cm^{-1} (BERNARD e BERNARD *et al.*, 1996; BERNARD e CORTES

et al., 1996). Desta maneira, esta análise confirma a evidência observada pela caracterização eletroquímica, a qual sugere que o eletrodo não consiste de uma simples mistura entre os óxidos de níquel e cobre, mas que de fato, temos a formação de uma liga.

4.1.4 Propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos de cobre

As propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos modificados foram estudadas utilizando a glicose como sonda eletroquímica. Para tanto, foram adicionados à solução eletrolítica alíquotas de glicose sendo observado um aumento na corrente voltamétrica registrada conforme incremento da concentração, como mostrado na FIGURA 7 (B) para um eletrodo modificado de cobre.

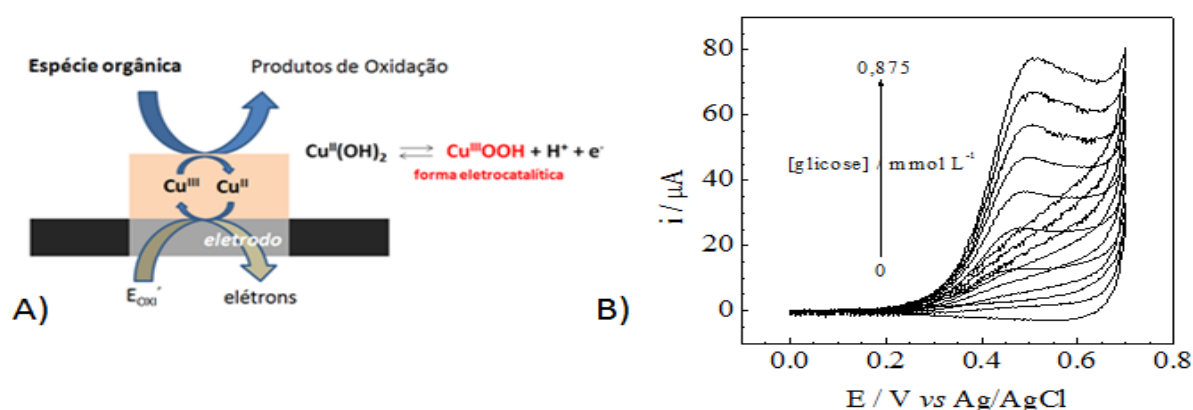


FIGURA 7 – (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ELETROCATALISE DA GLICOSE; (B) VOLTAMOGRAMAS MOSTRANDO O POTENCIAL ELETROCATALÍTICO DOS ELETRODOS MODIFICADOS POR ÓXIDO DE COBRE A PARTIR DE INCREMENTOS DE CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE. AS CONCENTRAÇÕES VARIAM DE 0 A 0,875 mmol L⁻¹
 FONTE: O Autor (2012)

O processo de eletrocatalise da glicose se dá primeiramente por uma adsorção física a superfície do eletrodo, em seguida ocorre a principal etapa que se trata da reação de oxidação do composto orgânico adsorvido FIGURA 7 (A), verificado pelo aumento da corrente anódica referente à oxidação catalítica da

glicose, que reduziu o $\text{Cu}^{\text{III}}\text{OOH}$ para $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})_2$, FIGURA 7 (B) resultando em uma diminuição na corrente catódica correspondente, como observado (FLEISHMANN *et al.*, 1971). Para tanto, os elétrons da glicose são cataliticamente transferidos para os orbitais *d* disponíveis no metal sendo detectados e relacionados com a concentração da mesma na solução (VIDOTTI *et al.*, 2010).

O processo de eletrocatalise utilizando o eletrodo modificado pela liga Ni/Cu, envolve o mesmo mecanismo de reação, no entanto a reação de transferência de elétrons é realizada pela contribuição do par redox formado pelo material composto $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{III}}\text{OOH}$.

A alteração do tempo de aplicação de E_1 durante a etapa de oxidação resulta em superfícies de diferentes morfologias, uma vez que diferentes quantidades de Cu^{2+} foram formadas, logo, tais eletrodos apresentaram diferentes sensibilidades frente à oxidação de glicose. Dessa forma, utilizando o método de cronoamperometria foram realizadas detecções para diferentes concentrações de glicose ($0,0 - 0,875 \text{ mmol L}^{-1}$) (FIGURA 8 A), utilizando os eletrodos de cobre formados por diferentes tempos de oxidação 10, 50 e 100 segundos. E a partir desses resultados foi determinada a sensibilidade de cada eletrodo, que são apresentadas na FIGURA 8 B.

É possível verificar que um comportamento semelhante é observado para ambas às modificações de eletrodos, com o aumento do tempo de oxidação do metal (aplicação de E_1) a sensibilidade diminui, sendo o tempo de 10 segundos o mais sensível dentre os testados. Além disso, todos os eletrodos modificados se mostraram mais sensíveis que o eletrodo puro de cobre sem nenhum tipo de tratamento eletroquímico. Também é possível verificar que para o mesmo tempo de oxidação o eletrodo modificado pela liga apresenta maior sensibilidade que os respectivos eletrodos de cobre puro. A diminuição da sensibilidade com o tempo de oxidação do metal pode estar relacionado com o maior tempo de difusão dos íons Cu^{2+} para o seio da solução, não permitindo desta forma sua deposição na superfície do eletrodo, tanto na forma metálica, quanto na forma da liga com os íons Ni^{2+} . Porém, claramente, apenas com este procedimento de oxidação a rugosidade do eletrodo é modificada, visto o aumento na sensibilidade de detecção. Um trabalho envolvendo uma modificação semelhante mostrou o

aumento na rugosidade da superfície do eletrodo de cobre utilizando um tipo de tratamento semelhante, dissolução – redeposição (GAMBOA *et al.*, 2012).

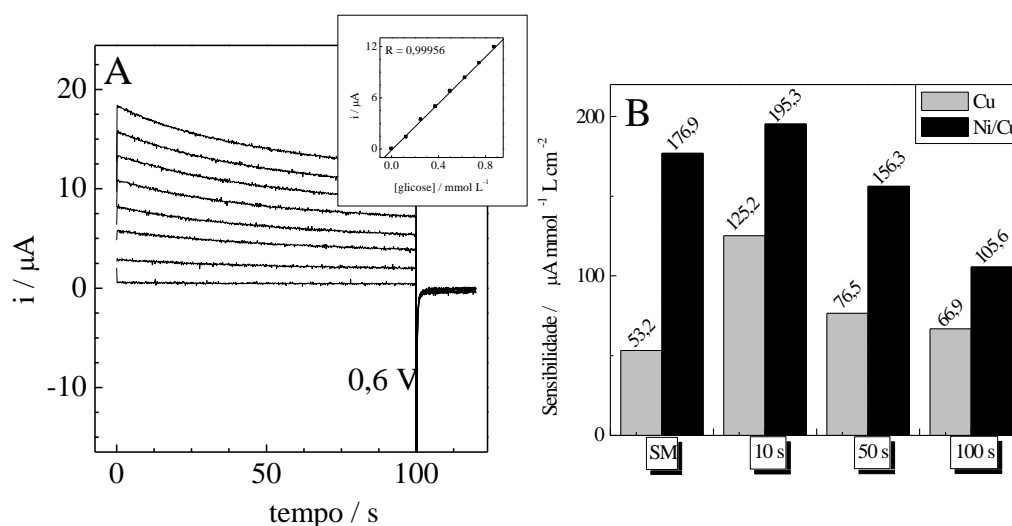


FIGURA 8 – A) CRONOAMPEROGRAMA OBTIDO PARA DETERMINAÇÃO DE $[GLICOSE] = 0 - 0,875 mmol L^{-1}$ EM $KOH 0,1 mol L^{-1}$, PARA UM ELETRODO MODIFICADO POR LIGAS Ni/Cu, TEMPO DE APLICAÇÃO E_1 POR 10 s E E_2 POR 5 s. INSERIDO NA FIGURA (A), A CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA PARA O CÁLCULO DE SENSIBILIDADE. B) SENSIBILIDADE OBTIDA PARA ELETRODOS DE COBRE SEM MODIFICAÇÃO (SM) E MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Cu EM DIFERENTES TEMPOS DE OXIDAÇÃO (E_1).
FONTE: O Autor (2011)

Os resultados de sensibilidade obtidos foram comparados com os trabalhos descritos em literatura para eletrodos modificados por cobre e/ou níquel utilizados para determinação de glicose. O valor de sensibilidade foi superior ($251 \mu A mmol^{-1} L cm^{-2}$) para eletrodos de pasta de carbono modificados com *nanoclusters* de cobre (KANG *et al.*, 2007), no entanto, vale salientar que os eletrodos de cobre aqui utilizados tem um menor custo agregado. Porém os resultados obtidos neste trabalho foram superiores a eletrodos modificados por nanopartículas de níquel dispersa em pó de grafite, para o qual obtiveram um valor de $40 \mu A mmol^{-1} L cm^{-2}$ (YOU *et al.*, 2003).

Os eletrodos de cobre utilizados até o momento foram construídos a partir de fios de cobre encontrados comercialmente, e sabendo que o grau de pureza desses fios pode variar dependendo do fabricante, foi realizado um teste de reprodutibilidade para o mesmo eletrodo e para eletrodos diferentes. Foi verificado que para eletrodos diferentes a reprodutibilidade diminui, portanto uma

mudança é proposta para que resultados melhores sejam obtidos utilizando as ligas Ni/Cu e será descrita no próximo item.

4.2 ELETRODOS DE PLATINA MODIFICADOS POR Ni, Cu E LIGAS Ni/Cu

4.2.1 Modificação da superfície de eletrodos de platina por ligas Ni/Cu

A formação das ligas Ni/Cu foi realizada empregando a deposição direta dos metais sobre eletrodos inertes (Pt), a partir dos respectivos íons, Cu^{2+} e Ni^{2+} . Assim é esperado que melhores resultados sejam obtidos, uma vez que é conhecido os problemas com reprodutibilidade encontrados utilizando os eletrodos de cobre, tal como descrito no item anterior.

Nesta etapa, as ligas foram formadas a partir de soluções de sulfato de níquel e cobre 10 mmol L^{-1} misturadas a diferentes proporções mol/mol, já descritas, e variações no tempo de redução, foram estudadas. Com a aplicação de um potencial de $-1,1 \text{ V}$ foram obtidos perfis de redução similar ao potencial E_2 , descritos para os eletrodos de cobre, nos quais a variação da corrente catódica indica que ocorreu redução dos íons e consequente formação das ligas FIGURA 9. O processo catódico que ocorre durante a etapa de deposição está descrito no esquema inserido no gráfico da FIGURA 9.

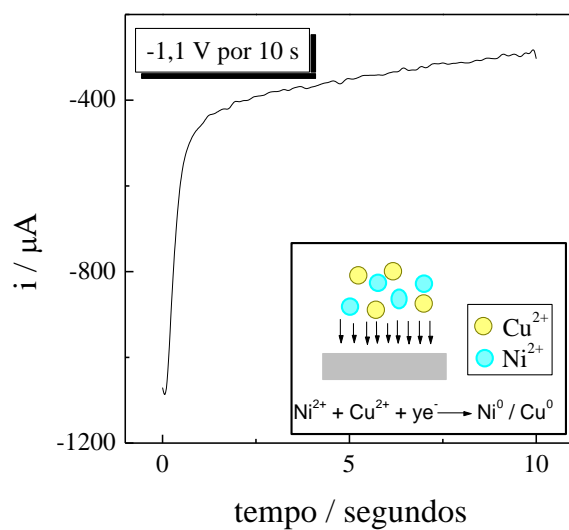


FIGURA 9 – PERFIL CRONOAMPEROMÉTRICO OBTIDO PARA DEPOSIÇÃO DE Ni/Cu A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO 50:50 (mol/mol) Ni/Cu E APLICAÇÃO DE -1,1 V POR 10 SEGUNDOS. INSERIDO NO GRÁFICO ESQUEMA DO PROCESSO QUE OCORRE NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE Pt.
 FONTE: O Autor (2013)

4.2.2 Conversão do material para a forma eletrocatalítica

Os eletrodos de platina modificados com níquel e cobre, foram submetidos a ciclos voltamétricos em KOH 0,1 mol L⁻¹ para que ocorresse a formação do óxido misto sobre a superfície do eletrodo, conforme descrito nos itens anteriores. O perfil voltamétrico de cada eletrodo está demonstrado na FIGURA 10.

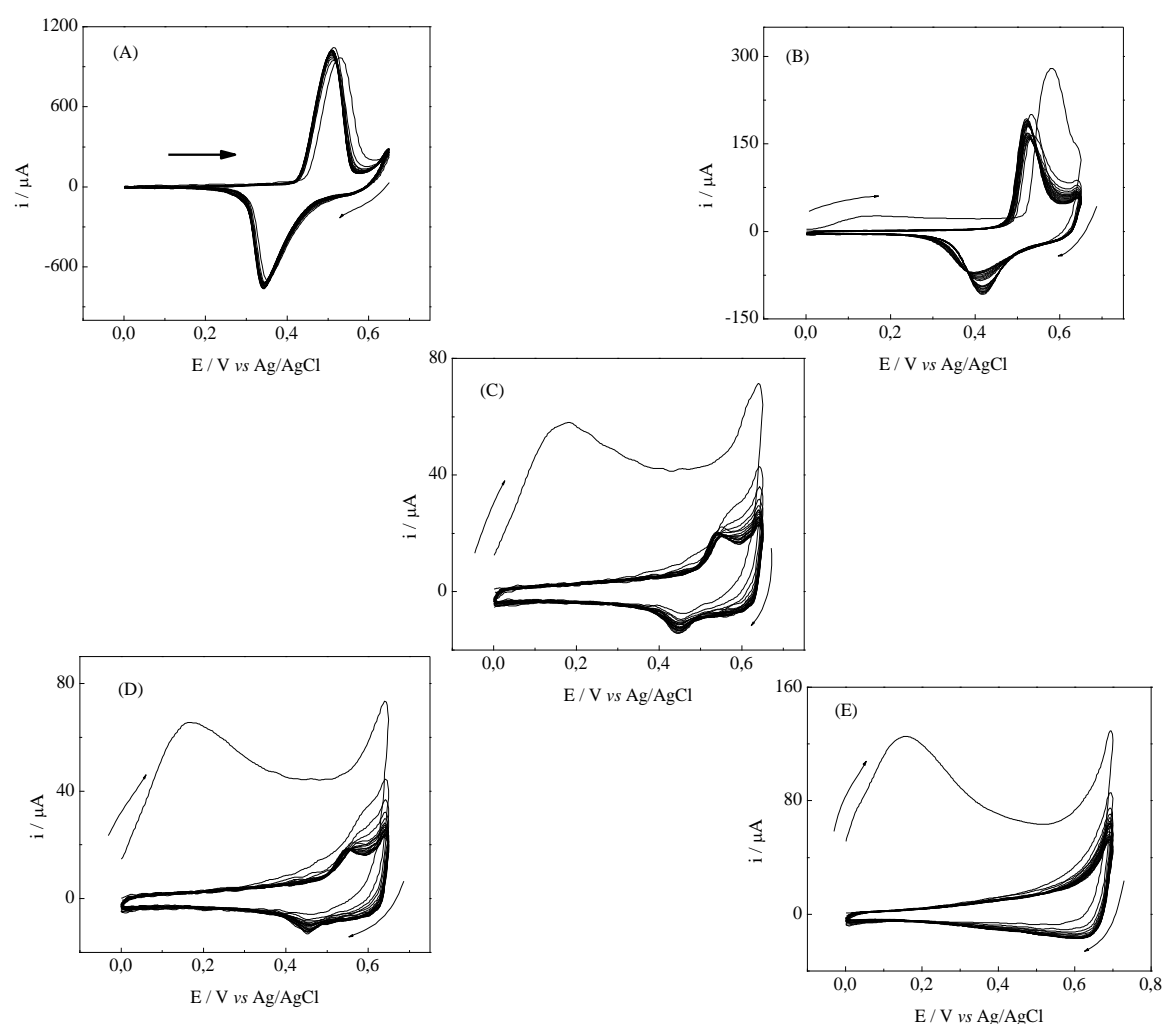
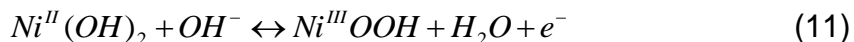


FIGURA 10 – VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS EM KOH 0,1 mol L⁻¹, VELOCIDADE DE VARREDURA: 50 mV s⁻¹, PARA 5 SEGUNDOS DE DEPOSIÇÃO, NAS SEGUINTE PROPORÇÕES (mol/mol): A) 100:0 Ni/Cu, B) 75:25 Ni/Cu, C) 50:50 Ni/Cu, D) 25:75 Ni/Cu, E) 0:100 Ni/Cu.

FONTE: O Autor (2012)

Foi verificado que os eletrodos formados apresentaram um perfil característico de eletrodos modificados por óxido de cobre (WELS *et al.*, 1990; PRABHU *et al.*, 1989) e níquel (DING *et al.*, 1997). Em (A) foi observado um comportamento típico de eletrodos modificados por Ni(OH)₂, nos quais os voltamogramas cíclicos obtidos apresentaram um suave aumento na corrente de pico anódica e catódica até completa estabilização, indicando um aumento progressivo na quantidade de material eletroativo depositado (VIDOTTI, 2007), esses picos de corrente ocorrem em aproximadamente 0,5 e 0,3 V respectivamente e podem ser atribuídos a formação do par redox

$\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}/\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2$. Este processo é bem conhecido em literatura e a reação global em meio alcalino pode ser descrita segundo a Equação 11.



Em potenciais um pouco mais positivos, em torno de 0,75 V é possível observar um incremento elevado de corrente anódica, que é atribuída à reação de desprendimento de oxigênio devido à oxidação catalítica dos íons OH^- na superfície do $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$.

A partir do perfil representado em (B) é possível observar uma suave modificação na varredura anódica. Essa mudança é intensificada a partir do perfil (C) até (E) na qual é possível observar a formação de uma curva anódica intensa no primeiro ciclo típica de eletrodos modificados por óxido de cobre, essa curva é atribuída à oxidação irreversível de Cu^0 a Cu^{2+} . O aumento da intensidade está associado ao aumento da proporção dos íons Cu^{2+} na solução eletrolítica durante a síntese da liga, da mesma maneira que os picos de corrente anódica/catódica decorrentes da formação do par redox $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ diminuem de intensidade. Os voltamogramas apresentados em (B, C, D) são característico da formação do óxido misto, logo o pico de corrente em aproximadamente 0,5 V é atribuído ao processo redox resultante do par $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})_2 / \text{Ni}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{III}}\text{OOH}$. No voltamograma apresentado em (E) é observado um pico de corrente em torno de 0,6 V atribuído ao comportamento característico do par redox $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})_2 / \text{Cu}^{\text{III}}\text{OOH}$. Dessa maneira os resultados eletroquímicos sugerem a formação de um material compósito, obtido pela liga Ni/Cu. Os potenciais no qual a forma eletrocatalítica é obtida para os diferentes eletrodos modificados por ligas Ni/ Cu estão listados na TABELA 4.

TABELA 4 – POTENCIAS DOS PROCESSOS OXIDAÇÃO/REDUÇÃO PARA OS ELETRODOS DE PLATINA MODIFICADOS POR COBRE E NÍQUEL.

Proporção (mol/mol) Ni/Cu na solução de síntese	Tempo de deposição / segundos	Potencial de obtenção da forma oxidada $M^{III}OOH$ / VOLT	Potencial obtenção da forma reduzida $M^{II}(OH)_2$ / VOLT
100 : 0	5	0,51	0,35
75 : 25		0,52	0,42
50 : 50		0,55	0,45
25 : 75		0,55	0,46
0 : 100		0,60	0,60
100 : 0	10	0,56	0,33
75 : 25		0,56	0,40
50 : 50		0,55	0,45
25 : 75		0,55	0,45
0 : 100		0,61	0,61
100 : 0	20	0,58	0,32
75 : 25		0,56	0,40
50 : 50		0,54	0,44
25 : 75		0,54	0,45
0 : 100		0,63	0,63
100 : 0	40	0,58	0,33
75 : 25		0,57	0,38
50 : 50		0,56	0,43
25 : 75		0,54	0,44
0 : 100		0,64	0,64
100 : 0	50	0,58	0,33
75 : 25		0,57	0,40
50 : 50		0,55	0,44
25 : 75		0,54	0,46
0 : 100		0,66	0,66

M = Cu, Ni ou Ni/Cu

4.2.3 Caracterização do material formado por Ni/Cu via síntese química por espectroscopia na região do infravermelho e Raios-X

Para uma melhor caracterização química do material formado foram obtidos espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difratogramas Raio-X de diferentes proporções do óxido/hidróxido de Ni, Cu e da liga Ni/Cu sintetizados quimicamente. A síntese química tem o objetivo de mimetizar a etapa de formação do hidróxido misto obtido eletroquimicamente em KOH, os espectros e difratogramas estão mostrados na FIGURA 11.

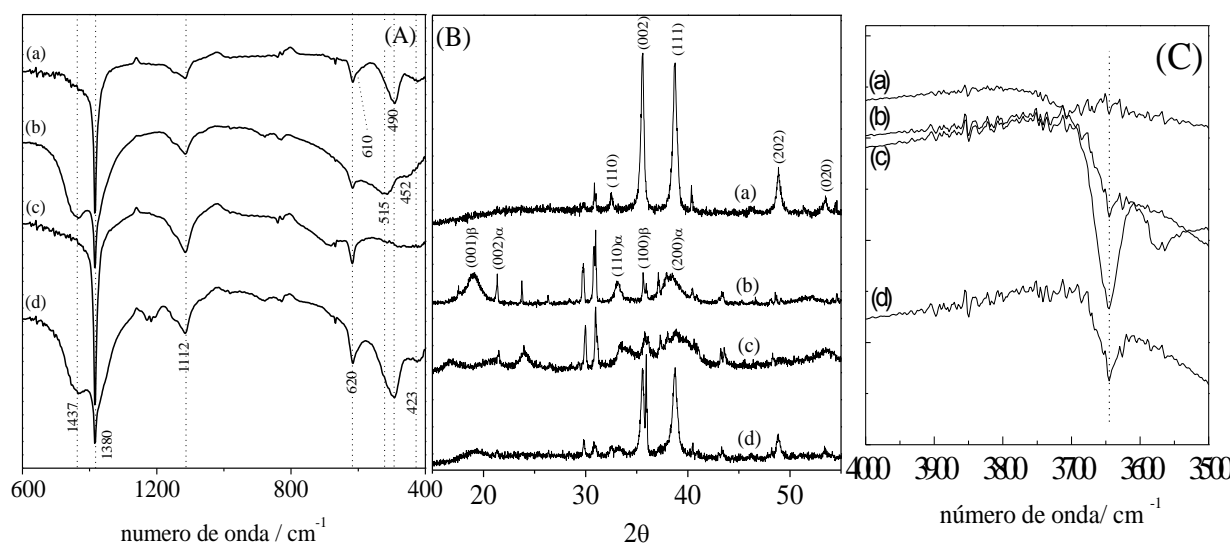


FIGURA 11 – (A) ESPECTROS IV E (B) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA AMOSTRAS: (a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, (b) $\text{Ni}(\text{OH})_2$, (c) COMPOSITO FORMADO A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO DE PROPORÇÃO 50:50 (mol/mol) DOS CÂTIONS Ni^{2+} e Cu^{2+} , (d) MISTURA DOS PÓS DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$. (C) REGIÃO DE MENORES FREQUÊNCIAS DO IV. FONTE: O Autor (2012)

Nos espectros IV (A) os sinais abaixo de 1000 cm^{-1} caracterizam vibrações interatômicas de óxidos metálicos (SEKHAR E RAO, 2012), portanto, podem tanto ser atribuídos aos óxidos do cobre, quanto do níquel e também pelo material formado por ambos, dificultando a análise destes materiais apenas por esta técnica, porém alguns pontos podem ser observados. Alguns sinais são encontrados em todos os espectros, como os picos em 1112 cm^{-1} que são característicos de vibrações das ligações CO_2 e o pico intenso observado em torno de 1380 cm^{-1} que pode ser atribuído a estiramentos das ligações de ânions CO_3^{2-} , também provenientes do CO_2 da atmosfera. O pico em 620 cm^{-1} é característico de vibrações dos ânions SO_4^{2-} presentes. (PARVEEN *et al.*, 2009; CARJA *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2003; SUN *et al.*, 2005; ZHAN *et al.*, 2011).

No espectro (a), referente ao $\text{Cu}(\text{OH})_2$ puro, podemos observar um ombro evidenciado em aproximadamente 610 cm^{-1} , característico da presença de cobre (I) no Cu_2O . Assim como um pequeno pico em aproximadamente 423 e 490 cm^{-1} , característico dos estiramentos vibracionais do $\text{Cu} - \text{O}$ e vibrações do retículo, tais como $\text{O} - \text{Cu} - \text{O}$ respectivamente (PARVEEN *et al.*, 2011; CARJA *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2003; SURCA *et al.*, 1997; FAURE *et al.*, 1991; SURCA *et al.*,

1996). No espectro (b), referente ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$, são encontrados os picos referentes ao estiramento $\text{Ni} - \text{O}$ e $\text{Ni} - \text{OH}$ em 452 e 515 cm^{-1} respectivamente, além do pico em 1437 cm^{-1} que podem ser atribuídos a ânions CO_3^{2-} intercalados entre as estruturas lamelares do hidróxido de níquel (LI *et al.*, 2005; KANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2006). Na mistura simples dos dois hidróxidos, espectro (d), todas as bandas acima mencionadas são encontradas, indicando de fato a presença distinta dos dois compostos. O compósito formado pela síntese na presença dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} , espectro (c), apresenta um comportamento diferente, sem a presença das típicas bandas dos respectivos hidróxidos constituintes, também não foi evidenciada a formação de novas vibrações que fossem ativas no IV na região de estudo. Em (C) está apresentado os sinais em regiões de menores frequências, em 3650 cm^{-1} pode ser observado um pico característico dos estiramentos vibracionais do grupo (OH) presente na forma $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, este sinal pode ser observado em todas amostras exceto em (a) referente ao espectro obtido para o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ puro (AL-HAJRY *et al.*, 2008; TORRESI *et al.*, 1993; LIU e LI, 2009; PARVEEN *et al.*, 2009).

De forma similar, os materiais formados foram analisados por DRX, FIGURA 11 (B). Os padrões cristalográficos dos materiais puros estão indicados nos respectivos difratogramas. O padrão apresentado pelo $\text{Cu}(\text{OH})_2$ está de acordo com o já reportado em literatura, com os picos intensos referente aos planos cristalográficos (002), (111) e (020) (PARVEEN *et al.*, 2009; CARJA *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2003; FAURE *et al.*, 1991; CHIGANE E ISHIKAWA, 1998; FREITAS *et al.*, 2007; FREITAS, 2001). O difratograma do hidróxido de níquel apresenta uma variedade de padrões referentes tanto à forma α quanto a β , além da região de picos entre $35 - 40^\circ$, representativa da desordem turbostrática (SAC-EPÉE *et al.*, 1998). Estes resultados indicam que pela rota sintética efetuada, ocorre a formação de ambas as fases do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ além de uma forte evidência da formação da chamada “ β -bad cristalized” (KANG *et al.*, 2007), que possui uma estrutura intermediária entre as fases α e β . Assim como observado para os espectros de IV, a mistura dos pós indica a presença dos dois hidróxidos, com os diversos picos individuais, especialmente o característico pico (001) β do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e os picos de alta intensidade (002) e (111) do $\text{Cu}(\text{OH})_2$. O compósito formado (c), apresenta uma característica similar ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$, com a evidência da região da

desordem turbostrática, porém apresentando um deslocamento do pico (001) para baixos ângulos, indicativo de um aumento do espaço interlamelar no eixo c cristalográfico. Não foram encontrados picos característicos do $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Os picos ao redor de 30° e 31° não foram encontrados em literatura, mas por estarem presentes em todas as amostras (em maior ou menor intensidade) pode ser devido a algum artefato encontrado no processo de síntese.

Os experimentos de espectroscopia no IV e no DRX, sugerem que o níquel e o cobre podem formar estruturas únicas, em situações de precipitação na presença de OH^- , que apresentam uma alta desordem estrutural não sendo encontradas as ligações típicas $\text{Cu} - \text{O}$ e $\text{Ni} - \text{O}$, podendo indicar uma efetiva intercalação entre os metais no retículo cristalino do material formado. Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos por espectroscopia Raman para ligas formadas sobre eletrodos de cobre e com os experimentos eletroquímicos, que indicaram a formação do material compósito.

4.2.4 Caracterização da superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das ligas Ni/Cu sobre eletrodos de ITO

A morfologia da superfície dos eletrodos modificados por ligas Ni/Cu foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A FIGURA 12 mostra as imagens obtidas das partículas formadas pela liga sobre superfície de ITO com uma ampliação de 10000X, foram observadas cinco pontos de cada amostra para assegurar a homogeneidade dos resultados. A partir dessas imagens algumas observações podem ser feitas:

- i) as partículas de níquel puro (A) possuem formato circular e são lisas, enquanto que as partículas de cobre puro (C) não possuem um formato definido e apresentam maior rugosidade;

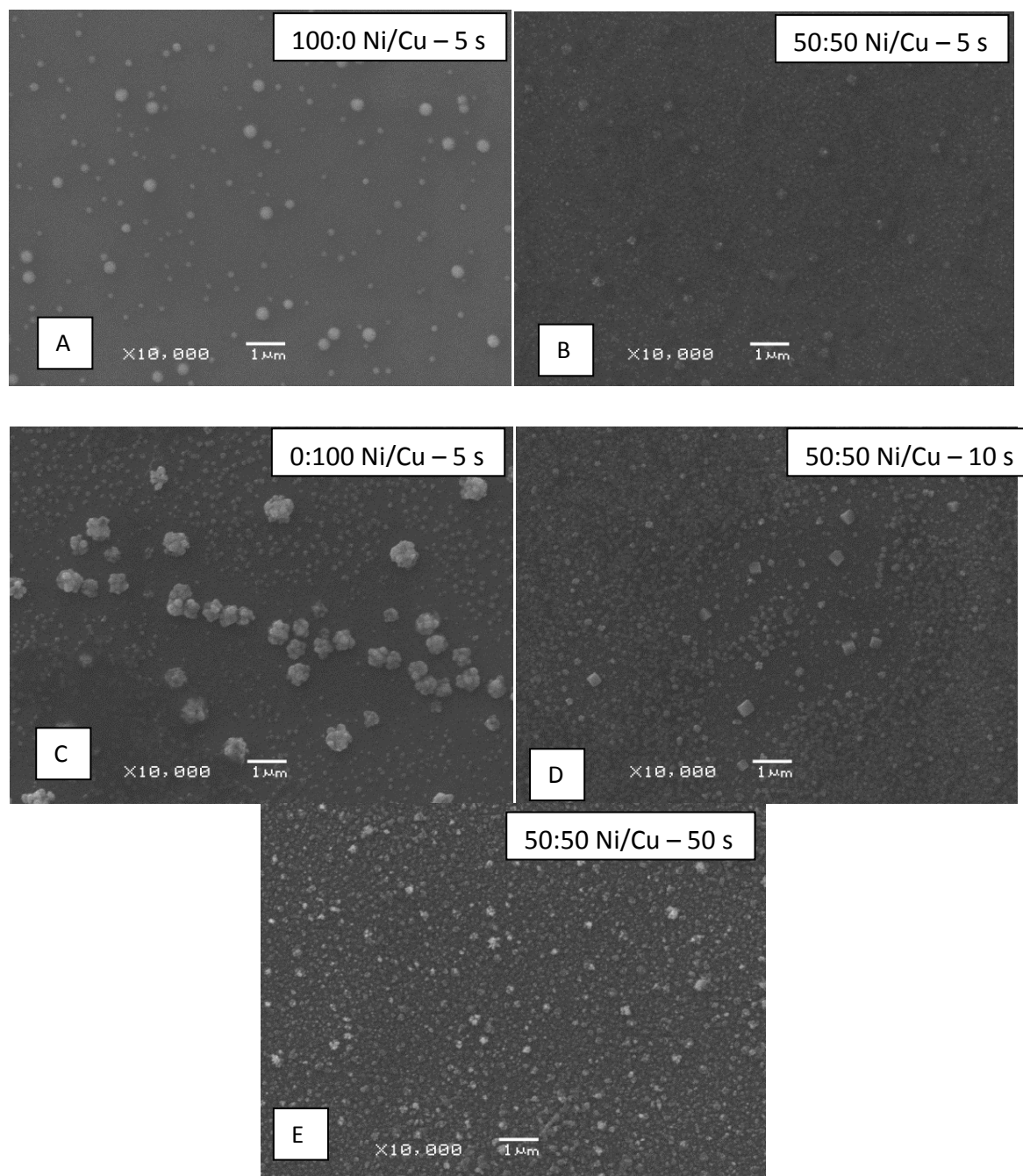


FIGURA 12 – IMAGENS MEV DA SUPERFÍCIE DE ELETRODOS DE ITO MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Cu EM DIFERENTES PROPORÇÕES NA SOLUÇÃO DE SÍNTESE E TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E A) 100:0 Ni/Cu por 5 s; B) 50:50 Ni/Cu por 5 s; C) 0:100 Ni/Cu por 5 s; D) 50:50 Ni/Cu por 10 s; E) 50:50 Ni/Cu por 50 s
 FONTE: O Autor (2013)

- ii) as partículas modificadas pela liga (B, D, E) apresentam um formato cúbico com aparência rugosa, sugerindo que os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} podem formar estruturas únicas com características diferentes dos materiais individuais;

- iii) o tamanho e a quantidade de material compósito formado diferem com o tempo de deposição, como pode ser observado na Figura 12 (B, D, E) referente aos tempos 5, 10 e 50 segundos, ambos aumentam com o aumento no tempo de deposição;
- iv) embora não seja possível identificar com exatidão o tamanho das partículas, as imagens de MEV sugerem a formação de espécies na escala de algumas centenas de nanômetros;
- v) a partir das observações descritas acima, tal como foi observado nos experimentos eletroquímicos obtidos para o material formado pela liga Ni/Cu, as imagens obtidas sugerem a formação de um material compósito, assim como foi observado nas análises de FTIR e DRX.

4.2.5 Propriedades eletrocatalíticas apresentados por eletrodos de Pt modificados por ligas Ni/Cu

Os estudos anteriores mostraram que os eletrodos de fio de cobre modificados por ligas Ni/Cu apresentaram propriedades eletrocatalíticas frente à oxidação de compostos orgânicos. De modo a avaliar se as propriedades eletrocatalíticas são influenciadas pelo eletrodo ao qual a liga é depositada foram realizados estudos do comportamento eletrocatalítico da liga Ni/Cu depositadas sobre o eletrodo de platina. A FIGURA 13 (A) mostra os cronoamperogramas obtidos em KOH 0,1 mol L⁻¹ para diferentes concentrações de glicose, para um eletrodo modificado na proporção 50:50 Ni/Cu por 5 segundos de deposição na etapa de síntese. A curva de calibração obtida para os eletrodos modificados no tempo de 5 segundos de deposição nas proporções 100:0, 50:50 e 0:100 Ni/Cu estão apresentadas em (B). A sensibilidade encontrada para estes eletrodos foi $216,0 \pm 3,0$; $262,0 \pm 2,0$; $354,0 \pm 3,0$ $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$ para os eletrodos modificados por 0:100, 50:50 e 100:0 Ni/Cu, respectivamente.

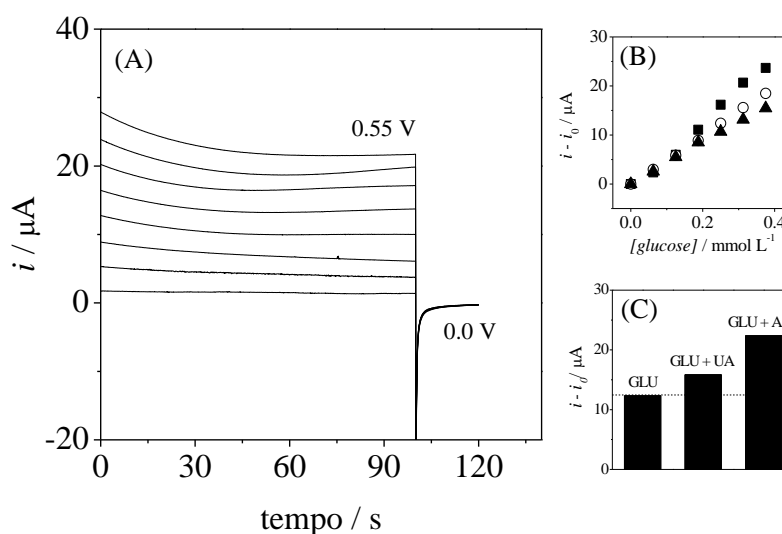


FIGURA 13 – A) CRONOAMPEROGRAMAS OBTIDOS EM KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE. O ELETRODO FOI MODIFICADO POR 5 SEGUNDOS EM SOLUÇÃO CONTENDO 50:50 (mol/mol) Ni/Cu, POTENCIAL DE TRABALHO 0,55 V. B) CURVAS DE CALIBRAÇÃO OBTIDAS PARA DIFERENTES MODIFICAÇÕES NAS PROPORÇÕES: (■) 100:0; (▲) 50:50; (○) 0:100, Ni:Cu, RESPECTIVAMENTE. C) CORRENTES OBTIDAS NA DETECÇÃO DE GLICOSE ($[\text{GLU}] = 0,25 \text{ mmol L}^{-1}$), GLICOSE E ÁCIDO ÁSCORBÍCO ($[\text{GLU}] = 0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ E $[\text{AA}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) GLICOSE E ÁCIDO ÚRICO ($[\text{GLU}] = 0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ E $[\text{UA}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) PARA O ELETRODO MODIFICADO NA PROPORÇÃO 50:50 Ni/Cu, DEPOSIÇÃO DE 5 s. (---) CORRENTE ESPERADA DE ACORDO COM A CURVA DE CALIBRAÇÃO.

A utilização de eletrodos modificados por óxidos metálicos são amplamente utilizados para detecção de diferentes moléculas orgânicas, e sua aplicação como sensor necessita de uma etapa de pré-preparação para separação desses compostos (VIDOTTI *et al.*, 2009). A fim de estudar o sinal de interferentes apresentado pelos eletrodos modificados pela liga Ni/Cu, amostras de glicose foram incrementadas com ácido úrico e ácido ascórbico (FIGURA 13 C). Tal como esperado, ambas as moléculas apresentaram um sinal intenso de interferência, mesmo em uma concentração menor que a glicose.

A etapa seguinte constituiu na tentativa da construção de sensores para detecção de glicose, visto que diferentes proporções e tempos de aplicação de E_1 resultam em materiais com eletroatividade diferentes. As sensibilidades à primeira vista não apresentaram uma grande diferença, mas um ponto importante a ser levado em conta é a quantidade de material eletroativo na superfície do eletrodo, portanto todos os resultados foram normalizados pela quantidade de material eletroativo na superfície do eletrodo (VIDOTTI e SILVA *et al.*, 2008; HUTTON *et al.*, 2011). Para tanto, foram obtidas as cargas voltamétricas apresentadas no

processo de redução para evitar qualquer interferência provocada pela reação de desprendimento de oxigênio. Com o valor da carga é possível calcular a área superficial eletroativa (Γ) apresentada pelo eletrodo, segundo a Equação 12.

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (12)$$

Na qual:

Q = carga voltamétrica obtida do processo de redução,

n = número de elétrons,

F = constante de Faraday,

A = área geométrica do eletrodo.

Desta forma, o estudo da sensibilidade corrigida foi efetuado pela alteração de dois parâmetros experimentais: (i) o tempo de deposição e (ii) a proporção molar entre os cátions Ni^{2+} e Cu^{2+} na solução de síntese. Os resultados são apresentados na FIGURA 14.

Com base na FIGURA 14, algumas observações importantes podem ser feitas:

- i) o aumento na proporção de íons cobre na liga, aumenta a sensibilidade na detecção de glicose sendo máxima na proporção 50:50 Ni/Cu com tempo de deposição de 5 segundos e é maior que as formas puras dos óxidos de cobre e níquel;
- ii) em todas as proporções, com o aumento no tempo de deposição, ocorre um decréscimo na sensibilidade, fato que pode estar relacionado com a dificuldade do transporte iônico pelo material, requerido para processos redox (SEREBRENNIKOVA E BIRSS, 2000);
- iii) é conhecido que em baixos tempos de eletrodeposição é possível a formação de nanoestruturas (HUTTON *et al.*, 2009; DAI *et al.*, 2004; ZARBIN, 2007), que apresentam maior área superficial, justificando o fato de a sensibilidade ser maior para todas as proporções Ni/Cu no tempo de 5 segundos. Esta confirmação está

de acordo com as imagens de MEV que sugerem partículas com tamanhos na escala de centena de nanômetros.

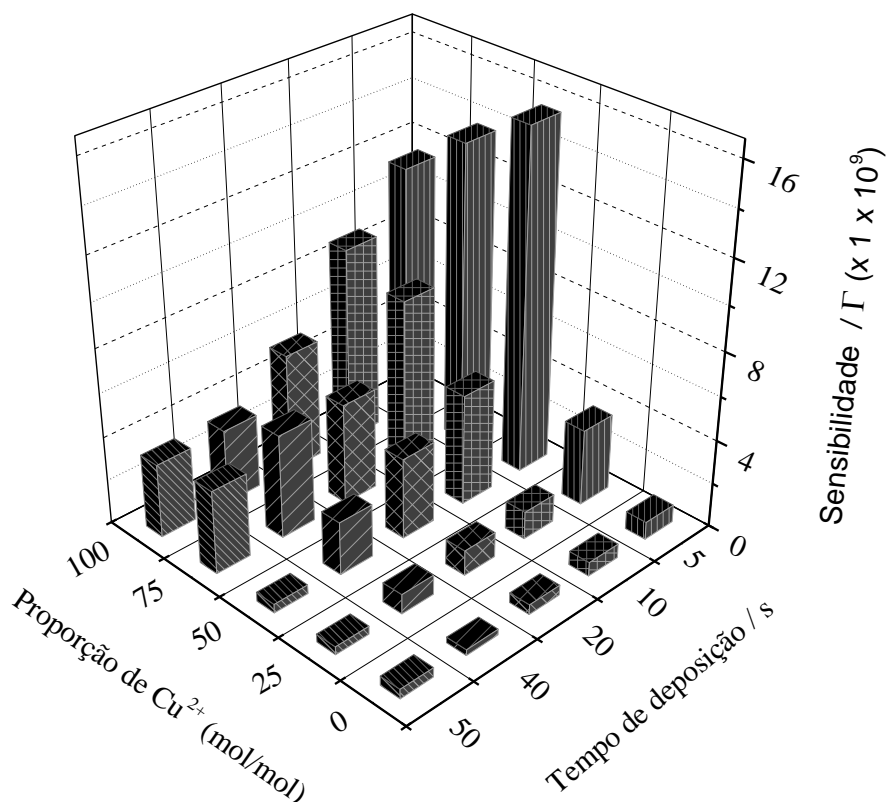


FIGURA 14 – SENSIBILIDADES NORMALIZADAS PELAS ÁREAS SUPERFICIAIS ELETROATIVAS (Γ) APRESENTADAS POR DIFERENTES ELETRODOS DE PLATINA MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Cu.
FONTE: O Autor (2012)

A maior sensibilidade obtida para liga Ni/Cu eletrodepositadas diretamente sobre eletrodo de platina foi $262,0 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{L cm}^{-2}$ para uma modificação 50:50 Ni/Cu por 5 s, superior aos resultados obtidos utilizando um eletrodo de cobre comercial modificado, tal como era esperado. Esse resultado indica que as impurezas encontradas nos fios de cobre comercial além de prejudicar a reprodutibilidade para eletrodos diferentes podem estar prejudicando também as propriedades eletrocatalíticas do material composto. Pois é importante ressaltar que, as especificações na fabricação dos fios de cobre podem variar desde uma pureza de 99,9 % quando fabricados a partir de cobre puro eletrolítico e cair até 90 % quando fabricados por vergalhões obtidos de sucatas de cobre. As espécies

normalmente presentes são: selênio, bismuto, arsênio, chumbo, telúrio entre outros (ABNT – NRB 5111). Dessa maneira, como não sabemos a origem dos fios, acredita-se que a presença dessas impurezas esteja diminuindo a reprodutibilidade e as propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos de cobre comercial, modificados anteriormente.

O eletrodo de platina modificado por 50:50 Ni/Cu por 5 segundos de deposição apresentou resultados semelhantes de sensibilidade na determinação de glicose comparada a eletrodos modificados descritos em literatura, por exemplo, a determinação de glicose utilizando um eletrodo de pasta de carbono confeccionado com líquido iônico e modificado com nanoestruturas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, apresentou sensibilidade de $202 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$ (SAFAVI *et al.*, 2009) e eletrodos confeccionados com nanotubos de carbono e funcionalizados com *nanoclusters* de Cu, de sensibilidade $251 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$ (KANG *et al.*, 2007).

4.3 ELETRODOS DE Pt MODIFICADOS POR Ni, Co E LIGAS Ni/Co

4.3.1 Modificação da superfície de eletrodos de platina por ligas Ni/Co

Eletrodos de hidróxido de níquel apresentam alguns problemas, como por exemplo, a proximidade dos processos $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{NiOOH}$ e OH^- / O_2 . Na tentativa de diminuir esse problema, alguns cátions metálicos são utilizados como aditivos na matriz do hidróxido de níquel, por exemplo, íons Co^{2+} e Cd^{2+} , pois deslocam o potencial do processo redox $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 / \text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ para potenciais menos positivos. Característica semelhante era esperada utilizando cátions de Cu^{2+} , na formação de um composto entre os metais níquel e cobre, porém não foi significativamente observada.

Estudos propõem que a utilização de Co^{2+} , pode proporcionar a melhora na eficiência de carga resultante da separação dos pares redox $[\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{NiOOH}$ e $\text{OH}^- / \text{O}_2]$, melhorar a condutividade elétrica do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, principalmente na forma reduzida, e também evitar o chamado efeito γ , provocado pelo intumescimento do

material ativo. Alguns estudos mostraram também que a utilização de íons Co^{2+} como aditivo em eletrodos de hidróxido de níquel melhora o efeito eletrocromico quando comparado ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro (VIDOTTI, 2007; CHIA-CHING, 2012).

Dessa maneira, eletrodos de Pt foram modificados por ligas Ni/Co para verificar se além de melhorar as propriedades do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, a formação de um compósito entre esse metais, possui bons resultados eletrocatalíticos na determinação de carboidratos. Assim, as ligas foram preparadas nas diferentes proporções (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100 mol/mol) Ni/Co respectivamente, e o tempo de deposição estudado foi 5, 10, 20, 50 e 100 segundos. O perfil cronoamperométrico obtido na formação da liga nesta etapa é similar ao obtido para ligas Ni/Cu (FIGURA 9) e está apresentado na FIGURA 15.

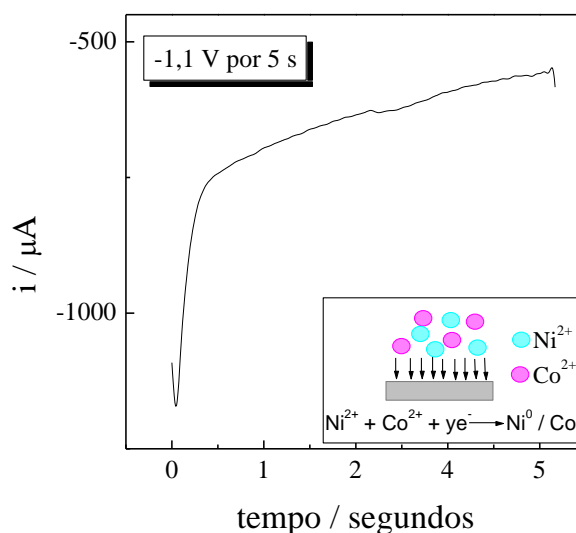
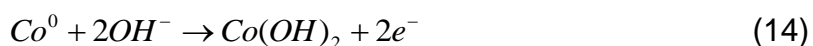


FIGURA 15 – PERFIL CRONOAMPEROMÉTRICO OBTIDO PARA DEPOSIÇÃO DE Ni/Co A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO 50:50 (mol/mol) Ni/Co E APLICAÇÃO DE -1,1 V POR 5 SEGUNDOS. INSERIDO NO GRÁFICO ESQUEMA DO PROCESSO QUE OCORRE NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE Pt.
FONTE: O Autor (2013)

O perfil apresentado na FIGURA 15 é semelhante para todos os tempos de deposição e proporções de Ni/Co na solução de síntese apresentando variações na corrente catódica indicando que ocorreu a deposição dos íons Ni^{2+} e Co^{2+} sobre o eletrodo de platina, seguindo o esquema do processo de deposição catódica inserido no gráfico da FIGURA 15.

4.3.2 Conversão do material para a forma eletrocatalítica

É conhecido que o Co(OH)_2 pode ser obtido eletroquimicamente de maneira similar ao Ni(OH)_2 , segundo as reações descritas pelas Equações 13 e 14 abaixo:



Os eletrodos modificados pela formação de uma liga na etapa de síntese foram submetidos a ciclos voltamétricos para conversão do material a sua forma catalítica. A FIGURA 16 mostra o perfil voltamétrico na formação do filme dos eletrodos modificados para o tempo de deposição de 5 segundos.

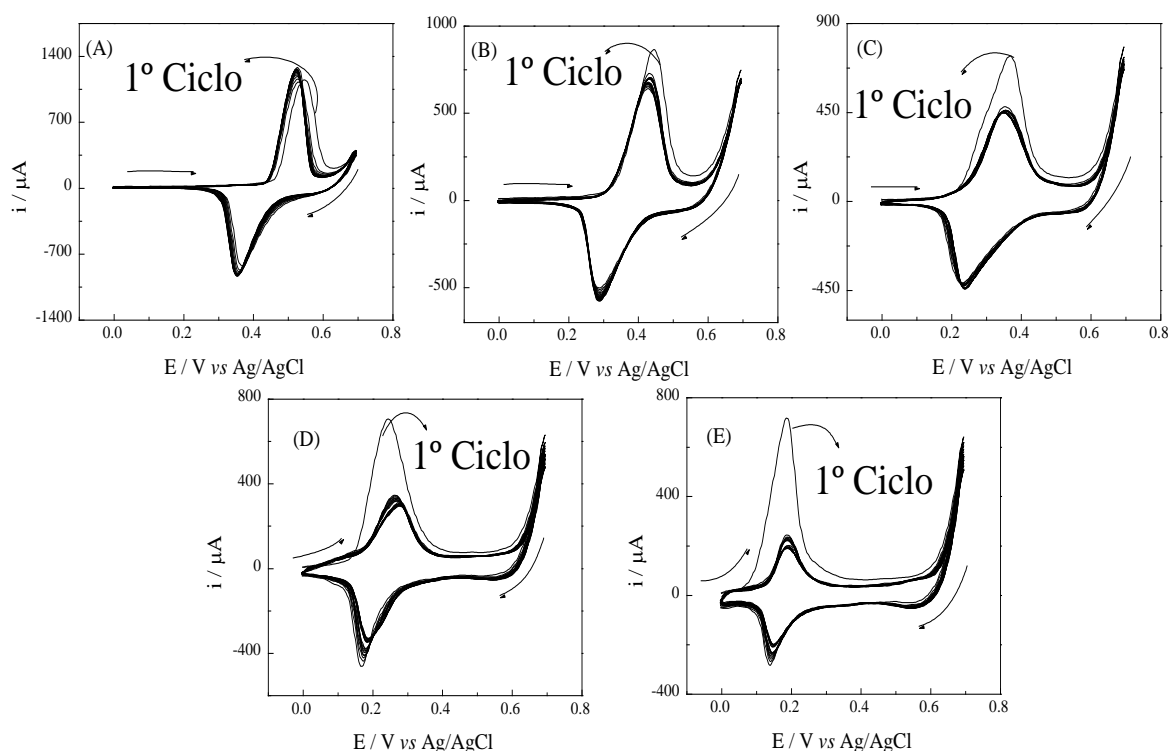


FIGURA 16 – VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS NA FORMAÇÃO DO FILME SOBRE O ELETRODO DE PLATINA EM KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, v : 50 mV s^{-1} , PARA 5 SEGUNDOS DE DEPOSIÇÃO, NAS SEGUINTE PROPORÇÕES (mol/mol): A) 100:0 Ni/Co, B) 75:25 Ni/Co, C) 50:50 Ni/Co, D) 25:75 Ni/Co, E) 0:100 Ni/Co
FONTE: O Autor (2012)

Os voltamogramas cíclicos contendo Ni^{2+} e Co^{2+} apresentados na FIGURA 16 (B, C e D), demonstram que o Co(OH)_2 desloca os picos do processo $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH}) / \text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ para potenciais menos positivos, resultando em um aumento na

reversibilidade eletroquímica. Esse deslocamento pode ser atribuído ao aumento da condutividade do hidróxido misto (PROVAZI *et al*, 2001; ISMAIL *et al*, 1991). Em todas as proporções podemos observar a ocorrência de apenas um processo redox, segundo Serebrennikova e Birss, 2000, ocorre seguindo a reação descrita pela Equação 15.



O processo redox $Co^{II}(OH)_2 / Co^{III}OOH$ é altamente irreversível, fato que está associado a grande estabilidade da forma $Co^{III}OOH$ em meios alcalinos (ISMAIL, *et al.*, 1991), como pode ser verificado na FIGURA 16 (E). Podemos observar que conforme aumenta a proporção de íons Co^{2+} na solução de síntese, ocorre um deslocamento do processo redox do $Ni^{II}(OH)_2 / Ni^{III}OOH$ para potenciais menos positivos, pois esta alta estabilidade do Co^{III} em meios alcalinos proporciona um aumento significativo na condutividade do material. Uma característica notável tomando em conta o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, visto que o deslocamento do potencial evita consideravelmente o sinal de interferência de outras espécies. Além disso, é importante notar que a forma eletrocatalítica é obtida em potenciais onde não há contribuição da reação de desprendimento de oxigênio, a partir de 0,6 V (FIGURA 17). Os potenciais de oxidação registrados na curva anódica para as diferentes proporções de Ni/Co estudadas são referentes à presença da forma catalítica do óxido misto e ocorrem em 0,53 V (100:0), 0,43 V (25:75), 0,36 V (50:50), 0,27 V (25:75) e 0,19 V (0:100), respectivamente, como pode ser observado na FIGURA 17.

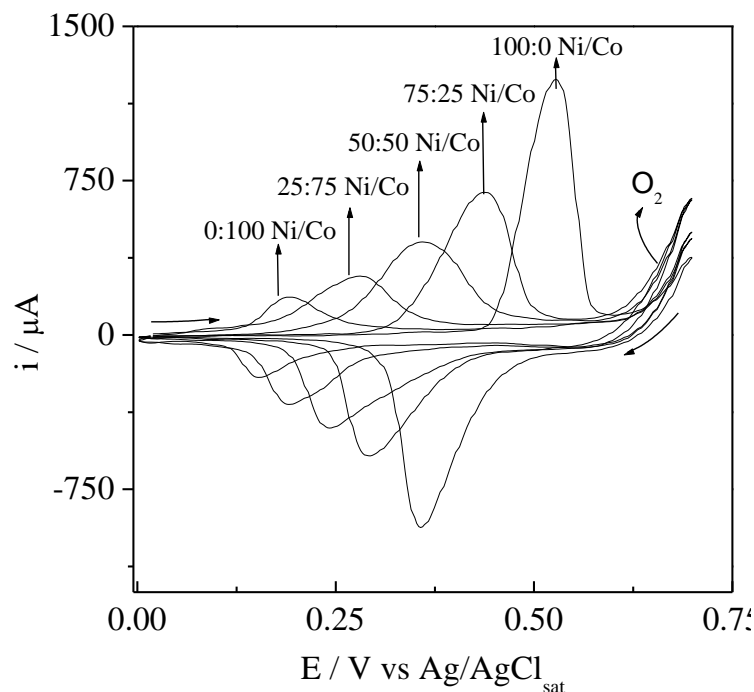


FIGURA 17 – DESLOCAMENTO DO POTENCIAL DE PICO DE OXIDAÇÃO COM ADIÇÃO DE ÍONS Co^{2+} NA SOLUÇÃO DE SÍNTESE, TEMPO DE DEPOSIÇÃO 5 SEGUNDOS. VOLTAMOGRAMAS REFERENTES AO 20º CICLO VOLTAMÉTRICO OBTIDO EM KOH 0,1 mol L^{-1} . VELOCIDADE DE VARREDURA: 50 mV s^{-1} .
FONTE: O Autor (2012)

Os potenciais de obtenção da forma oxidada do óxido formado obtidos para cada modificação estão listados na TABELA 5. Foi observado que além do melhoramento na condutividade do material, o deslocamento para potenciais menos positivos, diminui o sinal de interferentes e afasta o processo redox da reação de desprendimento de oxigênio, materiais compósitos formados por Ni/Co apresentam maior durabilidade do material, comparado a outros metais como zinco e cádmio (PROVAZI *et al.*, 2001).

Esses resultados indicam a formação de um material compósito apresentando um único processo redox para o óxido misto formado, caso contrário, se os filmes obtidos fossem uma mistura entre os óxidos de níquel e cobalto seriam observados dois processos eletroquímicos distintos e em potenciais separados.

TABELA 5 – POTENCIAS DOS PROCESSOS OXIDAÇÃO/REDUÇÃO PARA OS ELETRODOS DE PLATINA MODIFICADOS POR COBALTO E NÍQUEL.

Proporção (mol/mol) Ni/Co na solução de síntese	Tempo de deposição / segundos	Potencial de obtenção da forma oxidada $M^{III}OOH$ / VOLT	Potencial obtenção da forma reduzida $M^{II}(OH)_2$ / VOLT
100 : 0	5	0,53	0,36
75 : 25		0,43	0,29
50 : 50		0,36	0,24
25 : 75		0,27	0,17
0 : 100		0,19	0,15
100 : 0	10	0,54	0,31
75 : 25		0,47	0,29
50 : 50		0,37	0,22
25 : 75		0,30	0,16
0 : 100		0,20	0,14
100 : 0	20	0,55	0,31
75 : 25		0,50	0,30
50 : 50		0,40	0,23
25 : 75		0,31	0,17
0 : 100		0,22	0,12
100 : 0	50	0,54	0,33
75 : 25		0,50	0,31
50 : 50		0,40	0,25
25 : 75		0,33	0,15
0 : 100		0,24	0,11
100 : 0	100	0,55	0,32
75 : 25		0,50	0,32
50 : 50		0,43	0,25
25 : 75		0,32	0,16
0 : 100		0,28	0,10

M = Co, Ni ou Ni/Co

4.3.3 Caracterização dos materiais obtidos com as ligas Ni/Co por espectroscopia na região do infravermelho

Para caracterização química do material formado foram obtidos espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de diferentes proporções do óxido/hidróxido de Ni, Co e da liga Ni/Co sintetizados quimicamente, mostrados na FIGURA 18. A síntese tem o objetivo de mimetizar a etapa de formação do óxido em KOH por via eletroquímica.

Os sinais abaixo de 1000 cm^{-1} já foram descritos como sendo característico de vibrações interatômicas de óxidos metálicos (SEKHAR E RAO, 2012), referindo-se então a vibrações tanto do óxido de níquel quanto do cobalto, assim

como do material formado entre eles, no entanto, é possível fazer algumas observações importantes sobre esses materiais.

As bandas que aparecem em 1386 e 1113 cm^{-1} em todos os espectros podem ser atribuídas a estiramentos vibracionais dos ânions CO_3^{2-} e CO_2 , respectivamente. O sinal aproximadamente em 620 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações dos ânions sulfatos, no entanto, no espectro (e) e (f) esse sinal não é observado, provavelmente pode estar encoberto devido à intensidade da banda em 576 cm^{-1} , característico das vibrações das ligações Co – O (LUISETTO *et al.*, 2008).

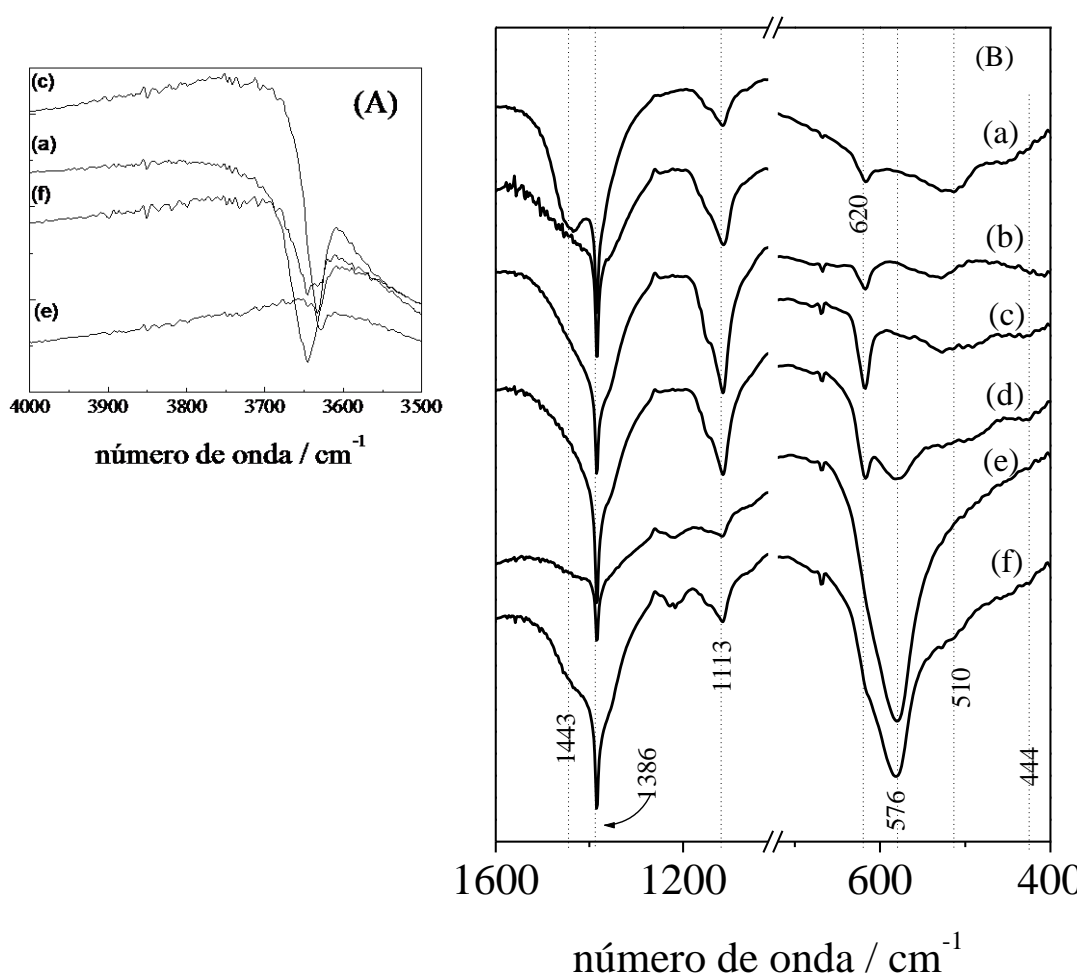


FIGURA 18 – (A) REGIÕES DE MENORES FREQUÊNCIAS DO IV. (B) ESPECTROS FTIR OBTIDOS DOS HIDRÓXIDOS VIA SÍNTESE QUÍMICA a) $\text{Ni}(\text{OH})_2$, b) 75:25 Ni/Co, c) 50:50 Ni/Co, d) 25:75 Ni/Co, e) $\text{Co}(\text{OH})_2$, f) MISTURA 1:1 DOS PÓS $\text{Ni}(\text{OH})_2$ + $\text{Co}(\text{OH})_2$
 FONTE: O Autor (2012)

Em (B), os sinais referentes ao estiramento Ni – O e Ni – OH em 444 e 510 cm^{-1} respectivamente, são encontrados em (a) e perdem intensidade com a adição dos íons Co^{2+} na liga (espectros b, c, d). O sinal em 1443 cm^{-1} no espectro (a) pode ser atribuído a ânions CO_3^{2-} intercalados entre as estruturas lamelares do hidróxido de níquel, e também pode ser observado com menor intensidade na mistura dos pós (f) (LI *et al.*, 2005; KANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2006). Assim como observado nos espectros obtidos para os óxidos de níquel e cobre, em (A) estão apresentados os sinais em regiões de menores frequências, em 3650 cm^{-1} e pode ser observado um pico intenso característico dos estiramentos vibracionais do grupo (OH) presente na forma $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, este sinal pode ser observado em todas amostras exceto em (e) referente ao espectro obtido para o Co(OH)_2 puro (AL-HAJRY *et al.*, 2008; TORRESI *et al.*, 1993; LIU e LI, 2009; PARVEEN *et al.*, 2009). No espectro (f), formado pela mistura dos materiais podemos observar as bandas citadas acima característica de cada composto. Já nos espectros referentes ao material compósito formado pelos metais na proporção 50:50 Ni/Co, espectro (c), o comportamento é diferente, sem características pronunciadas dos óxidos individualmente, sugerindo que de fato temos a formação de um material compósito e não uma simples mistura dos hidróxidos.

4.3.4 Caracterização da superfície por Microscopia eletrônica de varredura das ligas Ni/Co sobre eletrodos de ITO

A morfologia da superfície dos eletrodos modificados por ligas Ni/Co foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A FIGURA 19 mostra as imagens obtidas das partículas formadas pela liga sobre superfície de ITO com uma ampliação de 10000X, foram observados cinco pontos de cada amostra para assegurar a homogeneidade dos resultados.

A partir das imagens mostradas na FIGURA 19, podemos observar que:

- i) em (A) a deposição de apenas íons Ni^{2+} produz partículas com formato esférico e liso, enquanto que a deposição somente de íons Co^{2+} (B),

mostrou a formação de partículas com formato esférico, no entanto essas partículas apresentam alta rugosidade comparadas às imagens apresentadas em (A);

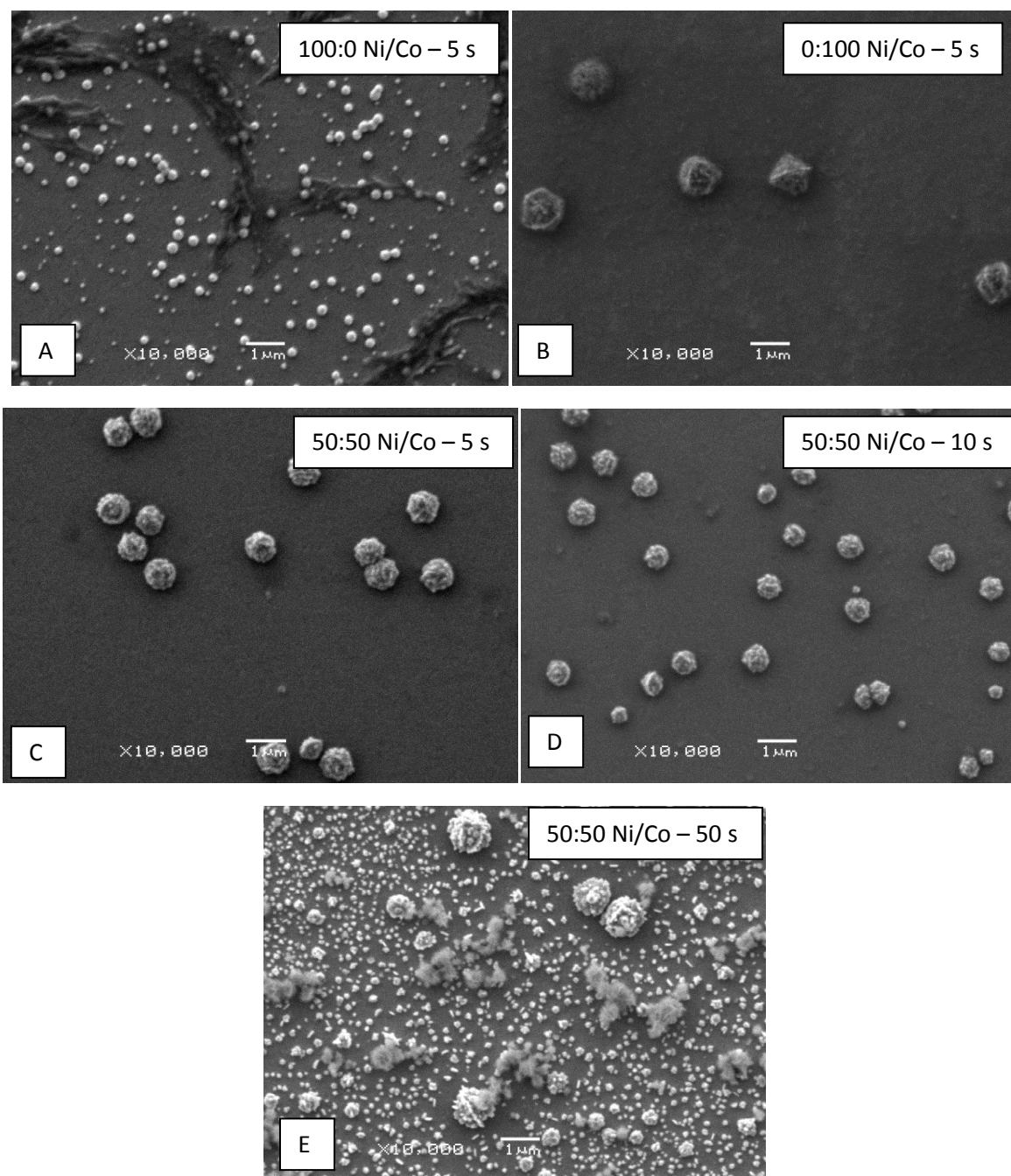


FIGURA 19 – IMAGENS MEV DA SUPERFÍCIE DE ELETRODOS DE ITO MODIFICADOS, A) 100:0 Ni/Co POR 5 s; B) 0:100 Ni/Co POR 5 s; C) 50:50 Ni/Co POR 5 s; D) 50:50 Ni/Co POR 10 s; E) 50:50 Ni/Co POR 50 s;
FONTE: O Autor (2012)

- ii) as partículas formadas pela liga 50:50 Ni/Co (B, D, E) apresentam formato esférico e são altamente rugosas, sugerindo que ocorreu uma interação entre os metais Ni e Co originando estruturas com características diferentes dos metais isolados;
- iii) a variação no tempo de deposição pode ser observada nas imagens (B, D, E) que referem aos tempos 5, 10 e 50 segundos, respectivamente. As imagens (B e D) não apresentam uma diferença significativa na quantidade de material depositado, no entanto, foi possível verificar que ocorreu um aumento na quantidade de partículas formadas, mas fica evidente com a observação da imagem (E) que o aumento no tempo de deposição resulta em uma quantidade maior de material depositado, tal como era esperado. Um detalhe importante do tempo de deposição é o tamanho e forma das estruturas formadas, conforme aumenta ocorre à formação de partículas polidispersas, sugerindo a formação tanto de partículas puras de Ni, Co e da liga Ni/Co;
- iv) assim como observado para as ligas Ni/Cu, embora não seja possível determinar com exatidão o tamanho das partículas, as imagens sugerem que foram obtidas partículas com tamanho na escala de centenas de nanômetros;
- v) esses resultados estão de acordo com o observado na análises de FTIR e com os dados eletroquímicos, sugerindo que ocorreu a formação de um material composto formado pelos metais níquel e cobalto.

4.3.5 Propriedades eletrocatalíticas apresentadas por eletrodos de Pt modificados por ligas Ni/Co

Os estudos de eletrocatalise foram realizados usando glicose como sonda eletroquímica. Para tanto foram modificados três eletrodos, 0:100 Ni/Co, 50:50 Ni/Co e 100:0 Ni/Co no tempo de 5 segundos de deposição, em seguida foram submetidos a voltametria cíclica em KOH 0,1 mol L⁻¹, na ausência e na presença de 10 mmol L⁻¹ de glicose, os resultados estão mostrado na FIGURA 20.

Foi observado que embora possam ser encontrados trabalhos descritos em literatura sobre a utilização de $\text{Co}(\text{OH})_2$ como sensor eletroquímico (KUNG *et al.*, 2011; CASELLA e GATTA *et al.*, 2002; CASELLA e CONTURSI, 2003) o seu desempenho é muito menos pronunciado que o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [FIGURA 20 (A) e (C)]. Nos eletrodos de $\text{Co}(\text{OH})_2$ puro depois do pico de oxidação ($\sim 0,2$ V) é observada uma região de processo difusional e para que sejam atingidos valores elevados de corrente catalíticas, altos valores de potencial são requeridos.

Contrariamente, os eletrodos modificados por $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (A) apresentam um efeito intenso mesmo em uma região antes do pico oxidação é possível observar um aumento pronunciado da corrente catalítica, devido a formação de alguns sítios ativos do $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ (VIDOTTI *et al.*, 2009) e depois do pico de oxidação a corrente aumenta consideravelmente.

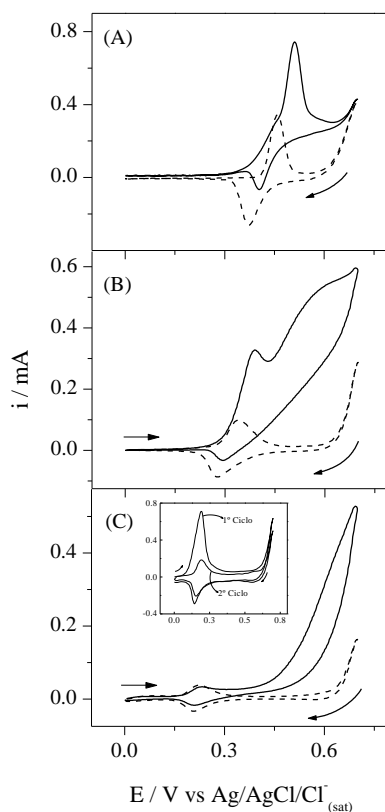


FIGURA 20 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS PARA UM ELETRODO MODIFICADO POR LIGAS Ni/Co POR 5 SEGUNDOS DE DEPOSIÇÃO. ELETRÓLITO: KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NA AUSÊNCIA (- -) E NA PRESENÇA (—) DE 10 mmol L^{-1} DE GLICOSE, VELOCIDADE DE VARREDURA: 10 mV s^{-1} . ELETRODOS: (A) 100:0 Ni/Co, (B) 50:50 Ni/Co E (C) 0:100 Ni/Co. INSERIDO EM (C) O PRIMEIRO E SEGUNDO CICLO DO ELETRODO MODIFICADO POR 0:100 Ni/Co

FONTE: O Autor (2013)

O eletrodo modificado por 50:50 Ni/Co (FIGURA 20 B), também apresenta um efeito catalítico pronunciado após o pico de oxidação, diferente do $\text{Co}(\text{OH})_2$ puro, a corrente aumenta assim que o $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ é formado. Tal como esperado a glicose é oxidada em potenciais menos positivos quando comparado ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro. A intensidade de corrente depende do *turnover* da reação, e neste caso o $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ é termodinamicamente estável, fato que causa uma grande irreversibilidade ao par $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2 / \text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ não encontrado no processo $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 / \text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$. Inserido na FIGURA (C), está o perfil voltamétrico do primeiro e segundo voltamogramas, para confirmar a irreversibilidade do par $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2 / \text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$, discutido anteriormente.

Para comparar a influência da proporção das ligas nas propriedades eletrocatalíticas do material, foram realizadas medidas cronoamperométricas em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de glicose, e em seguida a sensibilidade de detecção para cada eletrodo foi calculada (FIGURA 21). As curvas de calibração obtidas para cada eletrodo estão apresentadas, e inserido no gráfico da FIGURA 21 estão os cronoamperogramas obtidos na determinação de diferentes concentrações de glicose para um eletrodo modificado na proporção 50:50 Ni/Co por 5 segundos de deposição, para este, o potencial de oxidação foi $0,35 \text{ V}$. Antes de dar início a determinação da glicose, os eletrodos modificados foram ciclados em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , para verificar em qual potencial a respectiva forma eletrocatalítica está presente.

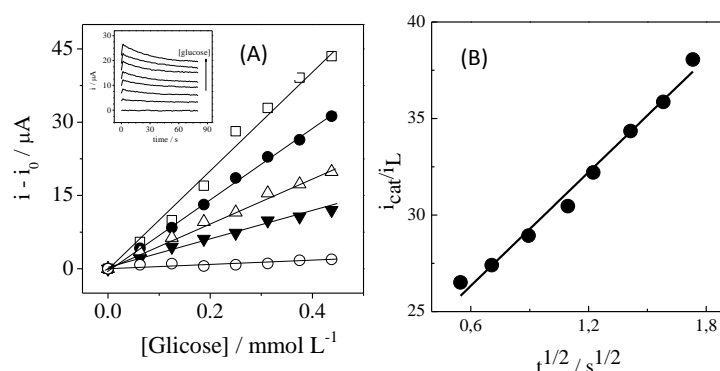


FIGURA 21 – (A) CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE GLICOSE, OBTIDAS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS POR: (-□-)100:0, (-●-)75:25, (-Δ-)50:50, (-▼-)25:75, (-○-)0:100 Ni/Co, RESPECTIVAMENTE. INSERIDO OS CRONOAMPEROGRAMAS OBTIDOS PARA DETERMINAÇÃO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE POR ELETRODOS MODIFICADOS POR 50:50 Ni/Co, ELETRÓLITO KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (B) $i_{\text{cat}}/i_{\text{L}}$ PARA ELETRODOS MODIFICADOS NA PROPORÇÃO (mol/mol) 50:50 Ni/Co NO TEMPO DE 5 s. FONTE: O Autor (2013)

Os cronoamperogramas também podem ser utilizados para avaliar a constante catalítica, usando a equação 16 descrita a seguir

$$\frac{i_{cat}}{i_L} = \pi^{1/2} (kC_0t)^{1/2} \quad (16)$$

Na qual, i_{cat} e i_L referem-se a corrente obtida para o eletrodo modificado na presença e na ausência de $0,125 \text{ mmol L}^{-1}$ de glicose, respectivamente, k é a constante catalítica, C_0 a concentração de glicose, e t o tempo decorrido, e a partir da inclinação da curva obtida do gráfico de i_{cat}/i_L versus $t^{1/2}$ (FIGURA 21 B) é possível determinar o valor de k . Para o eletrodo modificado na proporção 50:50 Ni/Co na solução de síntese no tempo de 5 segundos de deposição o valor encontrado para k foi $2,45 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$. A mesma metodologia foi empregada para determinar a constante catalítica para eletrodos modificados por Ni(OH)_2 e Co(OH)_2 puro. Os valores encontrados são similares (em ordem de grandeza) aos reportados em literatura para oxidação de aspirina e glicina (em torno de $10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) (VIDOTTI e TORRESI *et al.*, 2008; BARD e FAULKNER, 2001; MAJDI *et al.*, 2007) e são da ordem de 3 vezes menor comparado ao material compósito desenvolvido neste trabalho. Isto indica uma rapidez maior na transferência de elétrons para o eletrodo modificado a partir de ligas Ni/Co, provavelmente devido a presença de aditivos na matriz do hidróxido de níquel, que proporciona aumento na condutividade do material e também a formação de uma morfologia distinta encontrada para este eletrodo, como discutido anteriormente.

A partir da inclinação das curvas de calibração apresentadas na FIGURA 21, podemos confirmar os dados acima descritos que o Co(OH)_2 apresenta desempenho menos pronunciado na forma pura comparado ao Ni(OH)_2 na determinação de glicose. As respectivas sensibilidades para esses eletrodos estão apresentadas na FIGURA 22.

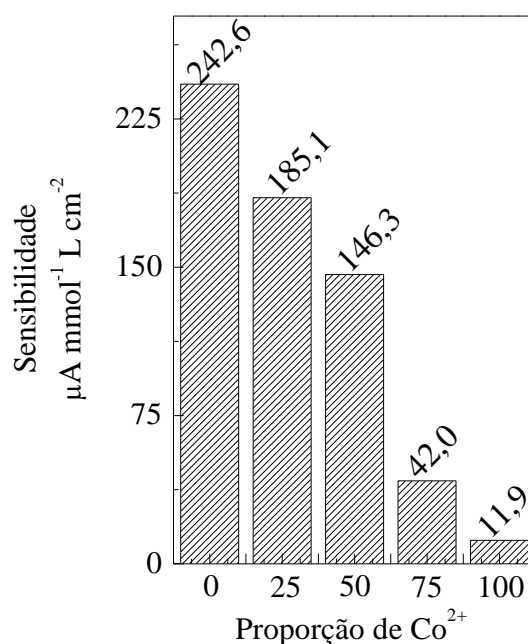


FIGURA 22 – SENSIBILIDADE OBTIDA PARA ELETRODOS MODIFICADOS PELA LIGA Ni/Co EM DIFERENTES PROPORÇÕES NO TEMPO DE 5 SEGUNDOS
 FONTE: O Autor (2012)

A partir da FIGURA 22, fica evidente a baixa sensibilidade do eletrodo modificado por $\text{Co}(\text{OH})_2$ puro. Por isso é importante que a sensibilidade em si seja analisada em conjunto com a quantidade de material eletrocatalítico depositado sobre a superfície do eletrodo. Neste caso, podemos calcular a quantidade total de material eletrocatalítico utilizando a carga voltamétrica em velocidades de varredura baixas. A comparação entre o comportamento eletrocatalítico apresentado pelo $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e o $\text{Co}(\text{OH})_2$ puro mostrou que a resposta para a glicose é principalmente realizado por $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ e o cobalto desempenha um papel importante, transferindo o seu pico de oxidação para potenciais menos positivos. Assim, para uma melhor comparação, a sensibilidade foi normalizada pela quantidade de níquel presente em cada eletrodo modificado. Para tanto, assumiu-se que o número de mols de níquel calculados pela carga voltamétrica é proporcional ao seu teor na solução de síntese.

Os resultados das sensibilidades normalizadas para diferentes eletrodos modificados (alterando o tempo de deposição e a proporção de $\text{Ni}^{2+} / \text{Co}^{2+}$) na solução de síntese são mostrados na FIGURA 23.

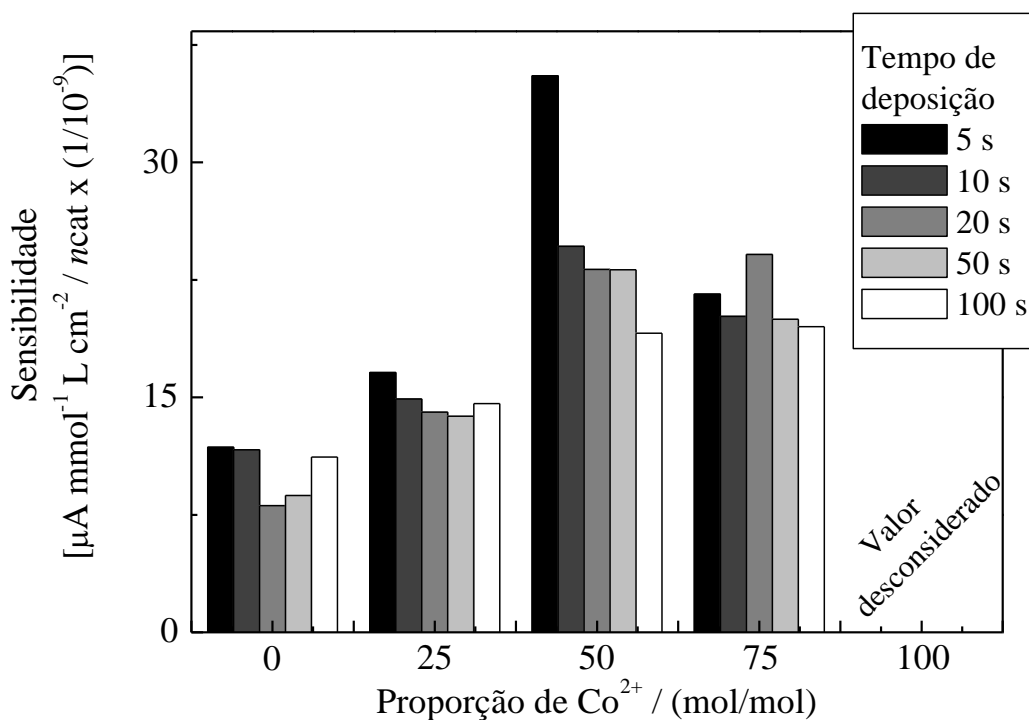


FIGURA 23 – SENSIBILIDADE NORMALIZADA POR $ncat$ APRESENTADA POR ELETRODOS MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Co, EM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO
 FONTE: O Autor (2012)

Através da análise da FIGURA 23, em geral, o aumento da proporção de cobalto no eletrodo modificado leva a um aumento na sensibilidade normalizada. Tal como comentado anteriormente, o cobalto em si não apresenta um comportamento eletrocatalítico satisfatório, assim o aumento da sensibilidade normalizada ocorre devido a diminuição da proporção de níquel na solução de síntese de modificação do eletrodo, em teoria, este é um resultado contraditório, mas é importante levar em conta todos os efeitos estruturais, morfológicos e eletrônicos causados pela presença de cobalto na estrutura do hidróxido de níquel.

Foi claramente observado que os menores tempos de deposição conduzem a uma maior sensibilidade para todas as proporções Ni/Co, sendo mais intensa na proporção 50:50. Este fato pode estar relacionado à presença de nanoestruturas na superfície do eletrodo que promovem um aumento da superfície eletroativa, tal como foi sugerido pelas imagens de MEV realizadas para diferentes proporções e diferentes tempos de deposições discutidas anteriormente.

Até o momento a influência da quantidade de material na liga e tempo de deposição foi realizada por análise univariada, e mostrou que a região no qual as melhores propriedades do material formado por ligas Ni/Co são obtidas, ocorrem em um tempo de deposição de 5 segundos para uma proporção 50:50 Ni/Co.

É conhecido que a otimização multivariada pode oferecer resultados que, em muitos casos, podem passar despercebidos na avaliação de uma única variável por vez, no entanto esta técnica é pouco utilizada para esse tipo de aplicação. Portanto, após essa análise em uma ampla faixa de estudo, foi realizado um planejamento fatorial na tentativa de obtenção de um eletrodo modificado que apresente propriedades eletrocatalíticas, estruturais e morfológicas superiores aos eletrodos até agora confeccionados neste trabalho. O esquema apresentado na FIGURA 24 mostra todos os tipos de modificações realizadas para os eletrodos modificados por ligas Ni/Co e a região que será estudada no planejamento fatorial de experimentos.

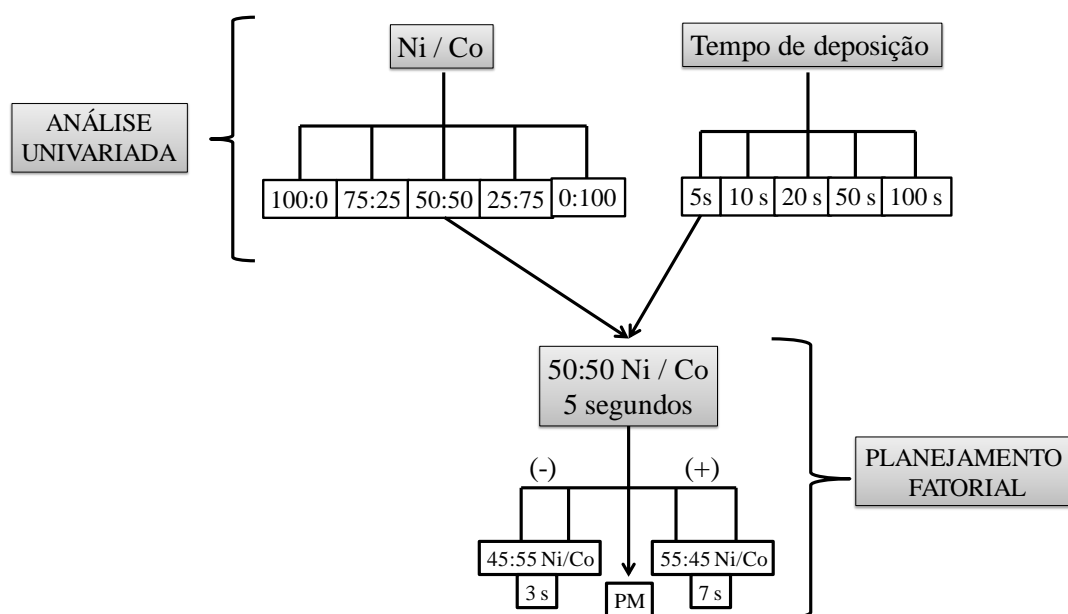


FIGURA 24 – ESQUEMA MOSTRANDO TODAS AS PROPORÇÕES E TEMPOS DE DEPOSIÇÃO ESTUDADOS ATÉ O MOMENTO, E A REGIÃO DE ESTUDO EM QUE SERÁ REALIZADO O PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS. (PM = PONTO MÉDIO).
FONTE: O Autor (2013)

4.3.6 Planejamento fatorial de experimentos – Análise dos parâmetros envolvidos

Neste tópico serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos na avaliação dos parâmetros (proporção dos íons na formação da liga e tempo de deposição) no processo de eletrocatalise dos eletrodos modificados por ligas Ni/Co. Utilizando o planejamento fatorial 2^2 com ponto central em 50:50 Ni/Co por 5 segundos, descrito no item 3.6. Os resultados obtidos estão descritos na TABELA 6.

TABELA 6 – RESULTADOS OTIMIZADOS DE SENSIBILIDADE OBTIDOS POR PLANEJAMENTO FATORIAL

VARIÁVEL (N)	NÍVEL (-)	NÍVEL (0)	NÍVEL (+)
PROPORÇÃO (mol/mol) Ni	45	50	55
TEMPO / (S)	3	5	7
EXPERIMENTO	PROPORÇÃO Ni	TEMPO	SENSIBILIDADE $\mu\text{A mmol L}^{-1} \text{cm}^{-2} /$ $n_{\text{cat}} \left(\frac{1}{10^{-9}} \right)$
1	-	-	36,69
2	-	+	25,74
3	+	-	44,38
4	+	+	22,28
5	0	0	33,98
6	0	0	36,28
7	0	0	36,34

Os efeitos principais e de interação estão expostos na TABELA 7.

TABELA 7 – EFEITOS REFERENTES AO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2

EFEITOS PRINCIPAIS	ESTIMATIVA
Proporção (mol) de níquel	+2,11
Tempo de deposição	-16,52
EFEITOS DE INTERAÇÃO	ESTIMATIVA
Ni vs Tempo	-5,57
ESTIMATIVA DO DESVIO PADRÃO	1,35

Os efeitos considerados significativos foram aqueles cujos valores foram superiores a estimativa do desvio padrão ($S = \pm 1,35$) do ponto central ensaiado em triplicata. Analisando os valores da TABELA 7, é possível verificar que os efeitos são da ordem de 2 vezes maior que o desvio obtido, para a variação da proporção de íons Ni^{2+} na solução, e na ordem de 12 vezes maior para o tempo de deposição. O efeito de segunda ordem obtido é tão importante quanto o efeito da proporção de níquel na solução.

A partir desses dados podemos fazer as seguintes observações:

- i) para baixos tempos de deposição, a variação na proporção de níquel resulta em um aumento na sensibilidade do eletrodo (+7,69). Já para tempos de deposição maiores, o efeito observado é contrário, ou seja, ocorre uma diminuição na sensibilidade (-3,46) com o aumento da proporção de níquel;
- ii) para a variação no tempo, tanto para baixas quanto para altas proporções de níquel na solução foi observado que ocorre uma diminuição na sensibilidade apresentada pelo eletrodo. No entanto, ela é maior em maiores proporções de Ni (-22,1 e -10,95 para 55:45 e 45:55 Ni/Co, respectivamente);
- iii) as observações descritas acima justificam o efeito de interação entre esses fatores, caso contrário, seriam obtidos valores sem diferença significativa tanto para os níveis superiores quanto para os inferiores;
- iv) é importante salientar que os efeitos de interação (proporção de Ni vs tempo) foram apresentados de forma antagônica, isto é, para obtenção de uma sensibilidade maior é necessário que os dois fatores estejam em níveis diferentes;
- v) uma tendência de aumento na sensibilidade é observada na trajetória (a) da Figura 25 quadro A e B, fato que gerou a possibilidade de realização de um caminho de ascensão ao máximo nesta direção.

A FIGURA 25 mostra a interpretação geométrica para os resultados obtidos e a tendência de aumento de sensibilidade para a construção do eletrodo.

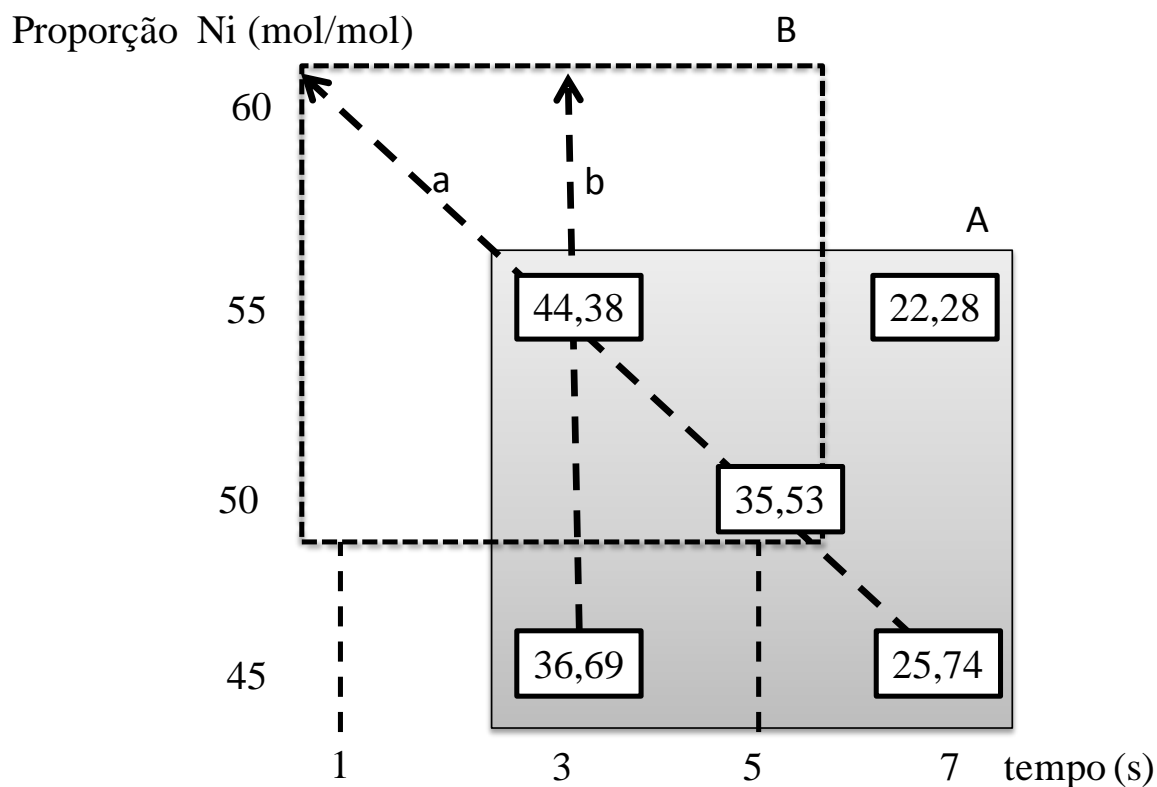


FIGURA 25 – GRÁFICO GEOMÉTRICO DA TENDÊNCIA APRESENTADA PELOS ELETRODOS MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Co. A) PLANEJAMENTO FATORIAL INICIAL, B) POSSÍVEIS CAMINHOS DE ASCENSÃO AO MÁXIMO PARA OBTENÇÃO DA RESPOSTA ELETROCATALÍTICA OTIMIZADA
 FONTE: O Autor (2012)

A utilização dos resultados para a construção da superfície de resposta tanto pelo modelo linear quanto pelo modelo quadrático não foi possível de ser realizada, pois os resultados obtidos não foram aceitos pela análise de variância (ANOVA).

Dessa maneira, os experimentos seguintes foram realizados no caminho de ascensão ao máximo (conforme indica a seta (a) na FIGURA 25). Segundo a análise desses dados a maior sensibilidade é obtida no menor tempo de deposição e maior proporção de níquel na amostra. No entanto como pode ser verificado acima, o nível inferior do novo planejamento envolve um tempo muito baixo para ser trabalhado (1 segundo), por esse motivo, antes da realização dos experimentos do segundo planejamento o tempo de 1 segundo de deposição foi testado e devido à confiabilidade do equipamento e reprodutibilidade dos resultados não foi possível obter resultados confiáveis.

Sendo assim, o tempo de deposição de 3 segundos é o tempo crítico/limite na região de estudo para se obter dados confiáveis e reprodutíveis, portanto foi mantido fixo. A proporção dos íons na amostra foi variada nas seguintes proporções (mol/mol) 50:50, 55:45 e 60:40 Ni/Co, como indica a seta (b) na FIGURA 25. Os resultados obtidos estão apresentados na TABELA 8.

TABELA 8 – RESULTADOS DE SENSIBILIDADE OBTIDOS PARA O TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE 3 SEGUNDOS

PROPORÇÃO Ni/Co (mol/mol)	SENSIBILIDADE $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2} / n_{\text{cat}} (1/10^{-9})$	ESTIMATIVA DO DESVIO PADRÃO
50:50	18,7	$\pm 1,5$
55:45	44,3	$\pm 1,5$
60:40	24,6	$\pm 2,1$

Os resultados apresentados na TABELA 8 estão de acordo com o proposto pelo primeiro planejamento fatorial, confirmando que o material formado na proporção 55:45 Ni/Co no tempo de deposição de 3 segundos é o melhor eletrodo obtido nessa região de estudo para determinação de glicose. Portanto, foi testado quanto a sua eficiência na detecção de outros substratos: frutose, glicina e cisteína, os resultados obtidos estão apresentados na TABELA 9, junto estão listados alguns trabalhos encontrados em literatura para a determinação dessas espécies.

TABELA 9 – PARÂMETROS ANALÍTICOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE CARBOIDRATOS E AMINOÁCIDOS POR DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS.

ELETRODO / MODIFICADOR	ANALITO DETERMINADO	SENSIBILIDADE $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$	LOQ / LOD mmol L^{-1}	REFERÊNCIA
Ligas Ni/Co	Glicose	139,5	0,102 / 0,031	Este trabalho
Ligas Ni/Co	Frutose	124,2	ND*	Este trabalho
Ligas Ni/Co	Glicina	37,0	ND	Este trabalho
Ligas Ni/Co	Cisteína	29,8	ND	Este trabalho
Ligas Pt / Co	Glicose	13,7	ND	ZHAO <i>et al.</i> , 2010
**CNT e óxido de Ni/Co em eletrodo impresso	Glicose	66,1	ND / 0,005	ARVINTE <i>et al.</i> , 2011
Nanocompósito formado por óxido/hidróxido de Co e CNT	Glicose	162,8	ND / 0,002	YANG <i>et al.</i> , 2011
CNT com óxido de Ni/Co em eletrodo impresso	Frutose	35,7	ND / 0,0095	ARVINTE <i>et al.</i> , 2011
Eletrodo de carbono vítreo modificado com CNT-poroso e Ni	Frutose	489,3	0,005	CHEKIN <i>et al.</i> , 2012
Ni(OH) ₂ com aditivos Co ²⁺ e Cd ²⁺	Glicina	13,1	ND	VIDOTTI e TORRESI <i>et al.</i> , 2008
Eletrodos de carbono vítreo revestidos com filmes finos de óxi-hidróxido de Co	Cisteína	125,2	ND	CASELLA e GATTA <i>et al.</i> , 2002
Nanopartículas de Co	Cisteína	21,2	ND / 0,89	SONG <i>et al.</i> , 2011

*ND – não determinado; ** CNT – Nanotubos de carbono

É possível verificar que os eletrodos modificados por ligas Ni/Co apresentaram resultados coerentes com trabalhos encontrados em literatura para a determinação das espécies descritas acima, em alguns casos apresentou resultado maior em outros, menor de sensibilidade. O limite de detecção para o eletrodo confeccionado neste trabalho é maior do que os trabalhos encontrados, e não foi encontrado dados de limite de quantificação para comparação.

Foi observado que, embora o processo eletrocatalítico para detecção destes compostos ocorra de forma semelhante à eletrocatalise da glicose, a cisteína e glicina apresentam um comportamento menos pronunciado. Este fato pode estar relacionado com a possível dificuldade de adsorção à superfície catalítica, devido à presença do átomo de enxofre na sua estrutura da cisteína, ou até mesmo por envenenamento da superfície do eletrodo.

A repetibilidade do eletrodo modificado foi determinada através de sucessivas medidas cronoamperométricas para uma concentração de glicose de $0,125 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que produziu um valor de corrente em torno de $3,68 \mu\text{A} \pm 0,28$. Estes resultados indicam que o eletrodo modificado por Ni/Co apresentou resultados aceitáveis para determinação da glicose (NIE *et al*, 2011).

A estabilidade do eletrodo modificado com 55:45 Ni/Co por 3 segundos foi avaliada medindo a resposta obtida para a concentração de $0,125 \text{ mmol L}^{-1}$ de glicose por cinco dias. Quando o eletrodo não estava em uso foi armazenado em condições ambientes. Foi verificado que a variação da corrente amperométrica neste intervalo de tempo foi de 16 % (partindo de $3,70 \mu\text{A}$ referente à primeira medida amperométrica até uma corrente de $3,11 \mu\text{A}$ para a 50ª medida, após cinco dias), sugerindo que o eletrodo modificado é relativamente estável (ARVINTE *et al.*, 2011).

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS ELETRODOS DE COBRE MODIFICADOS COM OS ELETRODOS DE Pt MODIFICADOS POR LIGAS Ni/Cu E LIGAS Ni/Co

A modificação dos eletrodos por ligas Ni/Cu e Ni/Co efetuadas nesse trabalho tanto de cobre quanto de platina apresentaram propriedades eletrocatalíticas para a detecção de alguns compostos orgânicos, tais como a glicose. Na TABELA 10 estão apresentados os resultados para os melhores eletrodos em cada tipo de modificação.

TABELA 10 – RESULTADOS OBTIDOS PARA OS DIFERENTES ELETRODOS CONSTRUÍDOS NESTE TRABALHO.

TIPO DE ELETRODO	MATERIAL DE MODIFICAÇÃO / PROPORÇÃO (mol/mol)	TEMPO DE MODIFICAÇÃO (OXIDAÇÃO/REDUÇÃO) / SEGUNDOS	SENSIBILIDADE OBTIDA PARA DETECÇÃO DE GLICOSE / $\mu\text{A mmol L}^{-1} \text{cm}^{-2}$	POTENCIAL / VOLTS
Cobre	-	10 (oxi) e 5 (red)	$195,3 \pm 9,5$	0,60
Platina	Ni/Cu 50:50	5 (red)	$262,0 \pm 2,0$	0,55
Platina	Ni/Co 55:45	3 (red)	$139,5 \pm 1,5$	0,35

A partir dos resultados apresentados na TABELA 10 algumas considerações podem ser feitas:

- i) o material formado por ligas Ni/Cu apresentou maior sensibilidade quando as ligas são formadas sobre eletrodos inertes de platina, quando comparado as ligas formadas sobre eletrodos de cobre, sendo este a fonte de íons cobre para a formação da liga. Além de apresentar um potencial de oxidação menor em comparação ao eletrodo confeccionado a partir de fios de cobre, o que promove ganho na seletividade e menor gasto de energia. Embora os eletrodos de cobre possuam um menor custo agregado, a impureza presente nestes pode prejudicar a reprodutibilidade das medidas para eletrodos diferentes e as suas

propriedades eletrocatalíticas na detecção de glicose, como discutido anteriormente;

- ii) O potencial de oxidação da glicose diminui na seguinte ordem: eletrodos de cobre > eletrodos de Pt - ligas Ni/Cu > eletrodos de Pt - ligas Ni/Co, sugerindo que utilizar íons Co^{2+} na formação do material resulta em um grande deslocamento da região de potencial onde a forma eletrocatalítica está presente, devido a grande estabilidade do $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ em meio básico. Dessa maneira, evita a interferência da reação de desprendimento de oxigênio, fato que favorece a possível utilização desse material em aplicações comerciais;
- iii) embora a sensibilidade apresentada pelo eletrodo modificado por ligas Ni/Co tenha sido inferior comparado ao material formado por Ni/Cu sobre eletrodo de platina, o material formado por esse tipo de liga apresentou resultados mais favoráveis a sua utilização, como a separação da reação de desprendimento de oxigênio, citado acima. O deslocamento para potenciais menos positivos, resulta em menor gasto de energia, possibilitando que esses materiais sejam mais seletivos quando comparado as ligas Ni/Cu na detecção de carboidratos e aminoácidos. Além de apresentar uma estimativa do desvio padrão menor, indicando que as análises utilizando eletrodos modificados por ligas Ni/Co são mais reprodutíveis.
- iv) para todos os eletrodos é importante mencionar que as análises espectroscópicas, raio-X e microscópicas, indicaram a formação de um material composto formado por Ni/Cu e Ni/Co, sendo que para este último as propriedades eletroquímicas foram superiores.

5 CONCLUSÃO

Eletrodos modificados por ligas Ni/Cu apresentaram boa resposta eletrocatalítica na detecção de glicose, sendo superior em muitos casos a trabalhos encontrados na literatura. As ligas eletrodepositadas sobre eletrodo de platina apresentam sensibilidade superior e menor estimativa de desvio padrão comparado as ligas formadas diretamente sobre eletrodos de cobre.

Os resultados de sensibilidade obtidos utilizando eletrodos modificados por ligas Ni/Cu foram superiores aos modificados por ligas Ni/Co, no entanto, a utilização de íons Co^{2+} apresentou melhoras significativas na estrutura do material eletrocatalítico quando comparados aos íons Cu^{2+} , o que possibilita sua aplicação comercial. Sendo a proporção 55:45 Ni/Co e tempo de deposição de 3 segundos as melhores condições de síntese para modificação do eletrodo indicada pela otimização multivariada.

A caracterização espectroscópica na região do infravermelho e por difração de raios-X sugere a formação de um material compósito obtido por ligas Ni/Cu e Ni/Co. Assim como a caracterização por Espectroscopia Raman sugere a formação de um material compósito formado por Ni/Cu, utilizando eletrodos comerciais de cobre.

A caracterização morfológica da superfície dos eletrodos modificados pela liga sugere a formação de nanomateriais compósitos com características semelhantes aos íons de origem tanto para ligas Ni/Cu quanto para Ni/Co.

REFERÊNCIAS

AKHMETSHIN, A.; BARANOVSKY, V.; AKHMETSHINA, A.; Use of four-factorial design in ion-selective potentiometry for analysis of multi-ionic solutions. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry** v. 361, p. 282-284, 1998.

AL-HAJRY, A.; UMAR, A.; VASEEM, M.; AL-ASSIRI, M.S.; EL-TANTAWY, F.; BOUOUDINA, M.; AL-HENITI, S.; HAHN, Y.-B.; Low-temperature growth and properties of flower-shaped β -Ni(OH)₂ and NiO structures composed of thin nanosheets networks. **Superlattices and Microstructures** v. 44, p. 216-222, 2008.

ALVAREZ, M.M.; KHOURY, J.T.; SCHAAFF, T. G.; SHAFIGULLIN, M.N.; VEZMAR, I.; WHETTEN, R.L. Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules. **Journal of Physical Chemistry B** v. 101, p. 3706-3712, 1997.

ARVINTE, A.; SESAY, A.M.; VIRTANEN, V.; Carbohydrates electrocatalytic oxidation using CNT–NiCo-oxide modified electrodes. **Talanta** v. 84, p. 180-186, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. **NBR 5111**: Comitê Brasileiro de Eletricidade e Comissão de Estudo de Condutores Elétricos de Cobre, baseada nas ASTM B 1:1990, ASTM B 2:1988 e ASTM B 3:1990, Rio de Janeiro. 1997.

BABU ,T. G. S.; RAMACHANDRAN, T.; NAIR, B.; Single step modification of copper electrode for the highly sensitive and selective non-enzymatic determination of glucose. **Microchimica Acta** v. 169, p. 49-55, 2010.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical Methods**. 2^a. Ed.; Nova Iorque, John Wiley and Sons, 2001.

BARROS, N. B.; SCARMÍNIO, I. S; BRUNS, R. E.; **Como fazer experimentos – pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4^a. ed.; Porto Alegre, Editora Bookman, 2010.

BARROS, N.; B.; SCARMÍNIO, I. S; BRUNS, R. E.; **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas, Editora UNICAMP, 1995.

BERNARD, M.C.; BERNARD, P.; KEDDAM, M.; SENYARICH, S.; TAKENOUTI, H.; Characterisation of new nickel hydroxides during the transformation of α Ni(OH)₂ to β Ni(OH)₂ by ageing. **Electrochimica Acta** v. 41, p. 91-93, 1996.

BERNARD, M.C.; CORTES, R.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H.; BERNARD, P.; SENYARICH, S.; Structural defects and electrochemical reactivity of \square -Ni(OH)₂. **Journal of Power Sources** v. 63, p. 247-254, 1996.

CARRALERO, S. V.; MENA, L. M.; GONZÁLEZ-CORTÉS. A.; YÁNEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J. M.; Development of a tyrosinase biosensor based on gold nanoparticles-modified glassy carbon electrodes Application to the measurement of a bioelectrochemical polyphenols index in wines. **Analytica Chimica Acta** v. 528, p. 1-8, 2005.

CARJA, G.; HUSANU, E.; GHERASIM, C.; IOVU, H.; Layered double hydroxides reconstructed in NiSO₄ aqueous solution as highly efficient photocatalysts for degrading two industrial dyes. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 107, p. 253-259, 2011.

CASELLA, I. G; CONTURSI, M.; Carbohydrate and alditol analysis by high-performance anion-exchange chromatography coupled with electrochemical detection at a cobalt-modified electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry** v. 376, p. 673-679, 2003.

CASELLA, I. G.; GATTA, M.; Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 534, p. 31-38, 2002.

CHAN, H. Y. H.; TAKOUDIS, C. G.; WEAVER, M. J.; Oxide film formation and oxygen adsorption on copper in aqueous media as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B** v. 103, p. 357-365, 1999.

CHEKIN, R.; BAGHERI, S.; AROF, A. K.; HAMID, S. B. A.; Preparation and characterization of Ni(II)/polyacrylonitrile and carbon nanotube composite modified electrode and application for carbohydrates electrocatalytic oxidation. **Journal of Solid State Electrochemistry** v. 16, p. 3245-3251, 2012.

CHIA-CHING, L. Lithium-driven electrochromic properties of electrodeposited nickel hydroxide electrodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells** v. 99, p. 26-30, 2012.

CHIGANE, M.; ISHIKAWA, M.; XRD and XPS characterization of electrochromic nickel oxide thin films prepared by electrolysis-chemical deposition. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions** v. 94, p. 3665-3670, 1998.

DAI, X.; NEKRASSOVA, M.; HYDE, M. E.; COMPTON, R. G.; Anodic stripping voltammetry of arsenic(III) using gold nanoparticle-modified electrodes. **Analytical Chemistry** v. 76, p. 5924-5929, 2004.

DAMOS, F.S.; LUZ, R.C.S.; KUBOTA, L.T.; Determination of thickness, dielectric constant of thiol films, and kinetics of adsorption using surface plasmon resonance. **Langmuir** v. 21, p. 602-609, 2005.

DANIEL, M.C.; ASTRUC, D.; Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. **Chemical Reviews** v. 104, p. 293-346, 2004.

DELATORRE, R. G.; DA SILVA, R. C.; CRUZ, J. S.; GARCIA, N.; PASA, A.A; Electrodeposited magnetite with large magnetoresistive response at room temperature and low magnetic fields. **Journal of Solid State Electrochemistry** v. 13, p.843-847, 2009.

DELL, R. M.; RAND, D. A. J.; **Understanding batteries**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001.

DESILVESTRO, J.; WEAVER, M.J.; Surface structural changes during oxidation of gold electrodes in aqueous media as detected using surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 209, p. 377-386, 1986.

DIAS, S. L. P.; FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEN, Y.; BRUNS, R. E.; Methylene blue immobilized on cellulose surfaces modified with titanium dioxide and titanium phosphate: factorial design optimization of redox properties. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 531, p. 141-146, 2002.

DING, Y.; JIONGLIANG Y.; ZHAORONG, C.; Cyclic voltammetry response of coprecipitated Ni(OH)₂ electrode in 5 M KOH solution. **Journal of Power Sources** v. 69, p. 47-54, 1997.

DUBAL, D. P.; LEE, S. H.; KIM, W.B.; Sponge-like beta-Ni(OH)₂ nanoparticles: synthesis, characterization and electrochemical properties. **Journal of Materials Science** v. 47, p. 3817-3821, 2012.

DUMITRESCU, I.; UNWIN, P.R.; MACPHERSON, J.V. Electrochemistry at carbon nanotubes: perspective and issues. **Chemical Communications** p. 6886-6901, 2009 DOI: 10.1039/b909734a.

FAURE, C.; BORTHOMIEU, Y.; DELMAS, C.; FOUASSIER, M.; Infrared characterization of turbostratic α - and well crystallized α^* -cobalated nickel hydroxides. **Journal of Power Sources** v. 36, p. 113-125, 1991.

FERREIRA, M.; FIORITO, P.A.; OLIVEIRA, O.N.; TORRESI, S.I.C.; Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared with the Layer-by-Layer (LbL) adsorption technique. **Biosensors and Bioelectronics** v. 19, p. 1611-1615, 2004.

FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D.; The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 31, p. 39-49, 1971.

FREITAS, M.B.J.G.; SILVA E SILVA, R. K.; ANJOS, D. M.; ROZARIO, A.; MANOEL, P. G.; Effect of synthesis conditions on characteristics of the precursor material used in $\text{NiO}\cdot\text{OH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes of alkaline batteries. **Journal of Power Sources** v. 165, p. 916-921, 2007.

FREITAS, M. B. J. G.; Nickel hydroxide powder for $\text{NiO}\cdot\text{OH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes of the alkaline batteries. **Journal of Power Sources** v. 93, p. 163-173, 2001.

GAMBOA, J. C. M.; PETRI, D. F. S.; BENEDETTI, T. M.; GONÇALES, V. R.; BERTOTTI, M.; Morphology, microstructure and electrocatalytic properties of activated copper surfaces. **Journal of the Brazilian Chemical Society** v. 23, p. 120-123, 2012.

GOUDA, M. D.; THAKUR, M. S.; KARANTH, N. G.; Optimization of the multienzyme system for sucrose biosensor by response surface methodology. **World Journal of Microbiology & Biotechnology** v. 17, p. 595-600, 2001.

HARUTA, M.; Size- and support-dependency in the catalysis of gold. **Cataysis Today** v. 36, p. 153-166, 1997.

HELLER, A.; FELDMAN, B.; Electrochemical glucose sensors and their applications in diabetes management. **Chemical Reviews** v. 108, p. 2482-2505, 2008.

HORRY, H.; MAUL, A.; THOUAND, G.; Optimization of a bacterial bioluminescent biosensor through experimental design. **Sensors and Actuators B: Chemical** v. 127, p. 649-657, 2007.

HSEIH, C.T.; HUANG, W.L.; LUE, J.T.; The change from paramagnetic resonance to ferromagnetic resonance for iron nanoparticles made by the sol-gel method. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids** v. 63, p. 733-741, 2002.

HUTTON, L. A.; NEWTON, M. E.; UNWIN, P. R.; MACPHERSON, J. V.; Amperometric Oxygen Sensor Based on a Platinum Nanoparticle-Modified Polycrystalline Boron Doped Diamond Disk Electrode. **Analytical Chemistry** v. 81, p. 1023-1032, 2009.

HUTTON, L. A.; VIDOTTI, M.; PATEL, A. N.; NEWTON, M. E.; UNWIN, P. R.; MACPHERSON, J. V.; Electrodeposition of Nickel Hydroxide Nanoparticles on Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxidative Electrocatalysis. **Journal Physical Chemistry C** v. 115, p. 1649-1658, 2011.

ISMAIL, J.; AHMED, M.F.; KAMATH, P. V.; Cyclic voltammetric studies of pure and doped films of cobalt hydroxide in 1 M KOH. **Journal of Power Sources** v. 36, p. 507-516, 1991.

JIANG, L. C; ZHANG, W.D.; A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles-modified carbon nanotube electrode. **Biosensors and Bioelectronics** v. 25, p. 1402-1407, 2010.

KANG, X.; MAI, Z.; ZOU, X.; CAI, P.; MO.; A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nano tube-modified glassy carbon electrode. **Analytical Biochemistry** v. 363, p. 143-150, 2007.

KANG, W.; ZHAO, C.; SHEN, Q.; Lithium Storage Capability of Nanocrystalline CuO Improved by its Water- Based Interactions with Sodium Alginate. **International Journal Of Electrochemical Science** v.7, p. 8194-8204, 2012.

KIM, S.; TRYK, D.A.; ANTONIO, M.R.; SCHERSON, D.A.; In-situ x-ray-absorption fine-structure studies of foreign metal-ions in nickel hydrous oxide electrodes in alkaline electrolytes. **Journal Physical Chemistry** v. 98, p. 10269-10276, 1994.

KUNG, C. W.; LIN, C. Y.; LAI, Y. H.; VITTAL, R.; HO, K. C.; Cobalt oxide acicular nanorods with high sensitivity for the non-enzymatic detection of glucose. **Biosensors and Bioelectronics** v. 27, p. 125-131, 2011.

LI, Y.; SONG, Y.Y.; YANG, C.; XIA, X.H.; Hydrogen bubble dynamic template synthesis of porous gold for nonenzymatic electrochemical detection of glucose. **Electrochemistry Communications** v. 9, p. 981-988, 2007.

LI, D.; LEUNG, Y. H.; DJURISIC, A. B.; LIU, Z. T.; XIE, M. H.; GAO, J.; CHAN, W. K.; CuO nanostructures prepared by a chemical method. **Journal of Crystal Growth** v. 282, p. 105-111, 2005.

LIN, H.-K.; WANG, C.-B.; CHIU, H.-C.; CHIEN, S.-H.; In situ FTIR study of cobalt oxides for the oxidation of carbon monoxide. **Catalysis Letters** v. 86, p. 63-68, 2003.

LIU, C.; LI, Y.; Synthesis and characterization of amorphous α -nickel hydroxide. **Journal of Alloys and Compounds** v. 478 p. 415–418, 2009.

LIU, S.; YU, J.; JU, H.; Renewable phenol biosensor based on a tyrosinase-colloidal gold modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 540 p. 61-67, 2003.

LUISETTO, I.; PEPE, F.; BEMPORAD, E.; Preparation and characterization of nano cobalt oxide. **Journal of Nanoparticles Research** v. 10, p. 59-67, 2008.

LUO, M. Z.; BALDWIN, R. P.; Characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 387, p. 87-94, 1995.

LUO, M. Z.; YIN, S.; WANG, K.; LI, H.; WANG, L.; XU, H.; XIA, J.; Synthesis of one-dimensional β -Ni(OH)₂ nanostructure and their application as nonenzymatic glucose sensors. **Materials Chemistry and Physics** v. 132, p. 387-394, 2012.

MAJDI, S.; JABARRI, A.; HELI, H.; A study of the electrocatalytic oxidation of aspirin on a nickel hydroxide-modified nickel electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry** v. 11, p. 601-607, 2007.

MATSUSHIMA, J. T.; SANTOS, L. C. D.; COUTO, A. B.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; Influência do eletrólito na eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre eletrodo de diamante dopado com boro. **Química Nova** v. 35, p. 11-16, 2012.

MIGNANI, A.; LUCIANO, G.; LANTERI, S.; LEARDI, R.; SCAVETTA, E.; TONELLI, D.; Optimization of a glucose biosensor setup based on a Ni/Al HT matrix. **Analytica Chimica Acta** v. 599, p. 36-40, 2007.

MILAGRES, B.G.; KUBOTA, L.T.; NETO, G.D.; Immobilized ferrocene and glucose oxidase on titanium (IV) oxide grafted onto a silica gel surface and its application as an amperometric glucose biosensor. **Electroanalysis** v. 8, p. 489-493, 1996.

MILLER, B.; Split-ring disk study of anodic processes at a copper electrode in alkaline solution. **Journal of the Electrochemical Society** v. 116, p. 1675-&, 1969.

MULVANEY, P.; Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. **Langmuir** v.12, p. 788-800, 1996.

MUNFORD, M. L. **Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino**. 219 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

NASIRPOURI, F. Tunable Distribution of Magnetic Nanodiscs in an Array of Electrodeposited Multilayered Nanowires. **IEEE Transactions on Magnetics** v. 47, p. 2015-2021, 2011.

NIE, H.; YAO, Z.; ZHOU, X.; YANG, Z.; HUANG, S.; Nonenzymatic electrochemical detection of glucose using well-distributed nickel nanoparticles on straight multi-walled carbon nanotubes. **Biosensors and Bioelectronics** v. 30, p. 28-34, 2011.

PAIXÃO, T. R. L. C.; BERTOTTI, M.; Development of a breath alcohol sensor using a copper electrode in an alkaline medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 571, p. 101-109, 2004.

PAIXÃO, T.R.L.C.; CARDOSO, J.L.; BERTOTTI, M.; Determination of nitrate in mineral water and sausage samples by using a renewable in situ copper modified electrode. **Talanta** v. 71, p. 186-191, 2007.

PAIXÃO, T.R.L.C.; CORBO, D.; BERTOTTI, M.; Amperometric determination of ethanol in beverages at copper electrodes in alkaline medium. **Analytica Chimica Acta** v. 462, p. 123-131, 2002.

PAIXÃO, T. R. L. C.; PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M.; BERTOTTI, M.; EQCM behavior of copper anodes in alkaline medium and characterization of the electrocatalysis of ethanol oxidation by Cu(III). **Journal of the Brazilian Chemical Society** v. 17, p. 374-381, 2006.

PANDEY, B.; PAL, P. P.; BERA, S; RAY, S. K.; KAR, A. K.; Effect of nickel incorporation on microstructural and optical properties of electrodeposited diamond like carbon (DLC) thin films. **Applied Surface Science** v. 261, p. 789-799, 2012.

PARK, S.; BOO, H.; CHUNG, T.D.; Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. **Analytica Chimica Acta** v. 556, p. 46-57, 2006.

PARVEEN, M.F.; UMAPATHY, S.; DHANALAKSHMI, V.; ANBARASAN, R.; Synthesis and characterizations of nano-sized Ni(OH)₂ and Ni(OH)₂/poly(vinyl alcohol) nano composite. **Journal of Materials Science** v. 44, p. 5852-5860, 2009.

PASA, A. A.; MUNFORD, M. L. Electrodeposition. **Encyclopedia of Chemical Processing** 821-832, 2006. DOI: 10.1081/E-ECHP-120037171.

PRABHU, S. V.; BALDWIN, R. P.; Constant potential amperometric detection of carbohydrates at a copper-based chemically modified electrode. **Analytical Chemistry** v. 61, p. 852-856, 1989.

PROVAZI, K.; GIZ, M.J.; DALL'ANTONIA, L.H.; TORRESI, S.I.C.; The effect of Cd, Co, and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior. **Journal of Power Sources** v. 102, p. 224-232, 2001.

QUINTINO, M.S.M.; **Desenvolvimento de Sensores Eletroquímicos Associados a Batch Injection Analysis (BIA) para Aplicações Analíticas**. 117 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

ROCHA, R. F.; ROSSATO, S. S.; BRUNS, R. E.; KUBOTA, L. T.; Factorial Design optimization of redox properties of methylene blue adsorbed on a modified silica gel surface. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 433, p. 73-76, 1997.

SAC-EPÉE, N.; PALACIN, M. R.; DELAHAYE-VIDAL, A.; CHABRE, Y.; TARASCON, J. M.; Evidence for direct gamma-NiOOH \leftrightarrow beta-Ni(OH)₂ transitions during electrochemical cycling of the nickel hydroxide electrode. **Journal of the Electrochemical Society** v. 145, p. 1434-1441, 1998.

SAFAVI, A.; MALEKI, N.; FARJAMI, E.; Fabrication of a glucose sensor based on a novel nanocomposite electrode. **Biosensors and Bioelectronics** v. 24, p. 1655-1660, 2009.

SANTHIAGO, M.; LIMA, P. R.; SANTOS, W. J. R.; KUBOTA, L. T.; An amperometric sensor for L-cysteine based on nanostructured platform modified with 5,5'-dithiobis-2-nitrobenzoic acid (DTNB). **Sensors and Actuators B: Chemical** v. 146, p. 213-220, 2010.

SEREBRENNIKOVA, I.; BIRSS, V. I.; Mass changes accompanying the electrochemical reaction of sol-gel formed 50:50 Ni-Co oxide films. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 493, p. 108-116, 2000.

SEKHAR, H.; RAO, D. N.; Preparation, characterization and nonlinear absorption studies of cuprous oxide nanoclusters, micro-cubes and micro-particles. **Journal of Nanoparticles Research** v. 14, p. 976-987, 2012.

SHIUE-LIANG, H.; TEM-CHIN, W.; GOPALAN, A.; Application of statistical design strategies to optimize the conductivity of electrosynthesized polypyrrole. **Materials Letters** v. 55, p. 165-170, 2002.

SINGH, D. P.; OJHA, A. K.; SRIVASTAVA, O. N.; Synthesis of Different Cu(OH)₂ and CuO (Nanowires, Rectangles, Seed-, Belt-, and Sheetlike) Nanostructures by Simple Wet Chemical Route. **Journal of Physical Chemistry C** v. 113, p. 3409-3418, 2009.

SONG, Y.; HE, Z.; ZHU, H.; HOU, H.; WANG, L.; Electrochemical and electrocatalytic properties of cobalt nanoparticles deposited on graphene modified glassy carbon electrode: Application to some amino acids detection. **Electrochimica Acta** v. 58, p. 757-763, 2011.

SOTOMAYOR, M.D.; KUBOTA, L.T.; Enzymeless biosensors: a novel area for the development of amperometric sensors. **Quimica Nova** v. 25, p. 123-128, 2002.

SOTOMAYOR, M.D.T.; TANAKA, A. A.; KUBOTA, L.T; Development of an enzymeless biosensor for the determination of phenolic compounds. **Analytica Chimica Acta** v. 455, p. 215-223, 2002.

SOUZA, D. A. R.; **Eletrodeposição e caracterização de camadas magnéticas de magnetita**. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SUN, J.; JING, J.; JIA, Y.; TILLARD, M.; BELIN, C.; Mechanism of preparing ultrafine copper powder by polyol process. **Materials Letters** v. 59, p. 3933-3936, 2005.

SURCA, A.; OREL, B.; CERC-KOROSSEC, R.; BUKOVEC, P.; PIHLAR, B.; Structural and electrochromic properties of sol-gel derived Ni(Si)-oxide films. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 433, p. 57-72, 1997.

SURCA, A.; OREL, B.; PIHLAR, B.; BUKOVEC, P.; Optical, spectroelectrochemical and structural properties of sol-gel derived Ni-oxide electrochromic film. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 408, p. 83-100, 1996.

TANG, Z.; CHUN-HUA, T.; GONG, H.; A High Energy Density Asymmetric Supercapacitor from Nano-architected Ni(OH)₂ / Carbon Nanotube Electrodes. **Advanced Funcional Materials** v. 22, p. 1272-1278, 2012.

TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; DOS SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; DA SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C.; Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology, **Microchemical Journal** v. 92, p. 58-67, 2009.

TORRESI, R. M.; VÁZQUEZ, M. V.; GORENSTEIN, A.; TORRESI, S. I. C.; Infrared characterization of electrochromic nickel hydroxide prepared by homogeneous chemical precipitation, **Thin solid films** v. 229, p. 180-186, 1993.

VIDOTTI, M. **Síntese e Caracterização de eletrodos modificados por nanopartículas visando materiais eletrocromicos de alto desempenho**. 134 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

VIDOTTI, M.; CERRI, C. D.; CARVALHAL, R. F.; DIAS, J. C.; MENDES, R.K.; TORRESI, S.I.C.; KUBOTA, L.T.; Nickel hydroxide electrodes as amperometric detectors for carbohydrates in flow injection analysis and liquid chromatography. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 636, p. 18-23, 2009.

VIDOTTI, M.; SILVA, M. R.; SALVADOR, R. P.; TORRESI, S. I. C.; DALL'ANTONIA, L. H.; Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes. **Electrochimica Acta** v. 53, p. 4030-4034, 2008.

VIDOTTI, M.; TORRESI, S.I.C.; KUBOTA, L.T.; Electrochemical oxidation of glycine by doped nickel hydroxide modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical** v. 135, p. 245-249, 2008.

VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; TORRESI, S.I.C.; Nickel hydroxide modified electrodes: a review study concerning its structural and electrochemical properties aiming the application in electrocatalysis, electrochromism and secondary batteries. **Química Nova** v. 33, p. 2176-2186, 2010.

VLSSIDES, A. G.; KARLIS, P. K.; MAHNKEN, G.; Influence of various parameters on the electrochemical treatment of landfill leachates. **Journal Applied Electrochemistry** v. 33, p. 155-159, 2003.

WANG, J.; Electrochemical glucose biosensors. **Chemical Reviews** v. 108, p. 814-825, 2008.

WANG, Y.; WANG, W.; SONG, W.; Binary CuO/Co₃O₄ nanofibers for ultrafast and amplified electrochemical sensing of fructose. **Electrochimica Acta** v. 56, p. 10191-10196, 2011.

WELCH, C. M.; COMPTON, R. G.; The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry** v. 384, p. 601-619, 2006.

WELCH, C. M.; HYDE, M. E.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G.; The detection of nitrate using *in-situ* copper nanoparticles deposition at a boron doped diamond electrode. **Analytical Sciences** v. 21, p. 1421-1430, 2005.

WELLS, B.; JOHNSON, D. C.; Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions-oxidation of cyanide at electrodeposited copper-oxide electrodes in alkaline media. **Journal of the Electrochemical Society** v. 137, p. 2785-2791, 1990.

WILSON, R.; TURNER, A.P.F.; Glucose oxidase: an ideal enzyme. **Biosensors and Bioelectronics** v. 7, p. 165-185, 1992.

YANG, J.; ZHANG, W-D.; GUNASEKARAN, S.; A low-potential, H₂O₂-assisted electrodeposition of cobalt oxide/hydroxide nanostructures onto vertically-aligned multi-walled carbon nanotube arrays for glucose sensing. **Electrochimica Acta** v. 56, p. 5538-5544, 2011.

YOU, T.; NIWA, O.; CHEN, Z.; HAYASHI, K.; TOMITA, M.; HIRONO, S.; An amperometric detector formed of highly dispersed Ni nanoparticles embedded in a graphite-like carbon film electrode for sugar determination. **Analytical Chemistry** v. 75, p. 5191-5196, 2003.

ZACH, M. P.; PENNER, R. M.; Nanocrystalline nickel nanoparticles. **Advanced Materials** v. 12, p. 878-882, 2000.

ZARBIN, A. J. G.; (Nano) materials chemistry. **Química Nova** v. 30, p. 1469-1479, 2007.

ZHAN, Y.; ZHOU, X.; FU, B.; CHEN, Y.; Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Direct Blue 15) using solvothermally synthesized copper hydroxide nitrate as catalyst. **Journal of Hazardous Materials** v. 187, p. 348-354, 2011.

ZHANG, Y.; GAO, X.; WEAVER, M.J.; Nature of surface bonding on voltammetrically oxidized noble-metals in aqueous-media as probed by real-time surface-enhanced Raman-spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry** v. 97, p. 8656-8663, 1993.

ZHANG, Y.; WANG, S.; LI, X.; CHEN, L.; QIAN, Y.; ZHANG, Z.; CuO shuttle-like nanocrystals synthesized by oriented attachment. **Journal of Crystal Growth** v. 291, p. 196-201, 2006.

ZHAO, F.; XIAO, F.; ZENG.; Electrodeposition of PtCo alloy nanoparticles on inclusion complex film of functionalized cyclodextrin-ionic liquid and their application in glucose sensing. **Electrochemistry Communications** v. 12, p. 168-171, 2010.

ZHUANG, Z.J.; SU, X.D.; YUAN, H.Y.; SUN, Q.; XIAO, D.; CHOI, M.M.F.; An improved sensitivity non-enzymatic glucose sensor based on a CuO nanowire modified Cu electrode. **Analyst** v. 133, p. 126-132, 2008.